



HAL
open science

Développement d'une méthode innovante d'identification de précurseurs ALD pour un matériau-cible: cas du sulfure de gallium

Paul-Alexis Pavard

► **To cite this version:**

Paul-Alexis Pavard. Développement d'une méthode innovante d'identification de précurseurs ALD pour un matériau-cible: cas du sulfure de gallium. Autre. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT: 2021SORUS524 . tel-03892699

HAL Id: tel-03892699

<https://theses.hal.science/tel-03892699>

Submitted on 10 Dec 2022

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

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



SORBONNE UNIVERSITÉ

ÉCOLE DOCTORALE ED 397

Laboratoire de recherche UMR-IPVF 9006

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE UNIVERSITÉ

Discipline : Chimie

Présentée par :

Paul-Alexis Pavard

le : 09 décembre 2021

Développement d'une méthode innovante d'identification de précurseurs ALD pour un matériau cible : cas du sulfure de gallium

Sous la direction de :

Daniel Lincot
Directeur de recherche

Directeur de thèse

UMR-IPVF

Nathanaelle Schneider
Chargée de recherche

Encadrante

UMR-IPVF

Membres du jury :

Samuel Dagorne
Directeur de recherche

Rapporteur

Institut de Chimie de
Strasbourg

Stéphane Daniele
Professeur des universités

Rapporteur

CP2M Lyon

Nicolas Blasco
Directeur de marchés émergents

Examineur

Air Liquide

Armelle Ringuede
Directrice de recherche

Examinatrice

IRCP

Alessandra Quadrelli
Directrice de recherche

Examinatrice

IRCELyon

Audrey Auffrant
Directrice de recherche

Membre invitée

Institut Polytechnique de
Paris

Rermerciements

Je tiens à remercier mon encadrante de thèse, le Dr. Nathanaelle Schneider, pour la patience et la confiance dont elle a fait preuve à mon égard. Ses nombreux conseils, sa disponibilité et son enthousiasme ont permis à cette thèse d'aboutir et je la remercie de m'avoir laissé une certaine liberté dans ce travail exploratoire.

Je souhaite également remercier mon directeur de thèse, le Dr. Daniel Lincot, pour les échanges scientifiques sur la mise en application directe des composés synthétisés dans des dépôts chimiques.

Je remercie l'ensemble de mon jury qui a accepté d'évaluer cette thèse notamment, le Pr. Stéphane Daniele et le Dr. Samuel Dagonne pour leurs travaux en tant que rapporteurs. Je remercie également le Dr. Alessandra Quadrelli qui a accepté de présider le jury mais également le Dr. Armelle Ringuede et Nicolas Blasco pour leurs remarques générales sur ces travaux de thèse.

Je remercie particulièrement le Dr. Stéphane Bellemin-Laponnaz qui m'a accueilli pendant une semaine dans leur laboratoire à Strasbourg afin de réaliser mes premières synthèses.

Je remercie chaleureusement le Dr. Corinne Gosmini et le Dr. Audrey Auffrant pour m'avoir accueilli à Polytechnique, au sein du laboratoire de chimie moléculaire. Grâce à eux, j'ai pu réaliser l'ensemble des synthèses et études moléculaires dans le cadre du développement de précurseurs efficaces en ALD. Je souhaite au Dr. Audrey Auffrant de poursuivre ces synthèses avec cet enjeu applicatif.

Je tiens également à remercier l'équipe I2E de l'institut de recherche de Chimie Paris, notamment le Dr. Armelle Ringuede et le Dr. Virginie Lair, pour m'avoir permis de réaliser des analyses thermiques des complexes synthétisés et les discussions scientifiques qui s'en sont suivies. Je remercie Valérie Albin pour la réalisation de l'ensemble des analyses thermiques des complexes synthétisés et de m'avoir accordé son temps.

Je remercie l'ensemble des permanents du laboratoire du LCM et de l'UMR-IPVF, en particulier Claire Vialette et Anne-Florence Eyssautier pour leurs efficacité et disponibilité dans la gestion administrative de ce projet, ainsi que Damien Coutancier pour son soutien informatique. Un grand merci au Dr. Nicolas Casaretto pour les analyses par diffraction aux rayons X de la plupart des cristaux obtenus et de sa grande gentillesse.

Je souhaite remercier l'ensemble des étudiants que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois années. Margot et Olivier, rencontrés lors de ma première conférence à Lyon, pour votre présence tout au long de ces années. Merci à Louis, pour avoir initié mon intégration au sein du laboratoire, alors en pleine rédaction de thèse. Merci à Maxime, pilier du laboratoire par ses connaissances et toujours prêt pour une sortie au bar. Merci à Valériu pour la découverte de nouveaux passe-temps (trriage de musiques moldaves, passion pour les perroquets, ...) et des discussions en chimie théorique. Merci à Thomas pour son omniprésence dans le laboratoire et sa patience avec l'ensemble des étudiants, prenant de son temps pour s'intéresser à leurs projets et les aider à avancer. Merci à Pauline et Thibault, le nouveau groupe de choc capable de faire face au « lab 1 ». Merci Oleg pour la découverte du « Borscht » ukrainien mais également pour les nombreux rappels de chimie des éléments. Pourquoi le rayon métallique du gallium est-il plus petit que celui de l'aluminium ?! Merci à l'ensemble des étudiants en Master notamment Audrey et Mathilde pour leur gentillesse tout au long de leur passage.

Merci à mes collègues de bureau, Mengyu et notamment Pauline. Merci pour ta tolérance face à mes questions incessantes et pour m'avoir supporté (surtout les derniers mois).

Je tiens à remercier mes amis, qui m'ont soutenu dans tous les moments. Merci Julian, Ben et Julien pour les soirées du jeudi soir notamment. Merci à Maud pour tes petites attentions au quotidien et ta présence depuis de longues années.

Enfin merci à mes parents et mon frère : je suis arrivé au bout.

Sommaire général

<u>CHAPITRE 1: DE L'ALD AUX PRECURSEURS ALD</u>	1
1.1 LE PROCEDE ALD	1
1.2 LES GUANIDINATES.....	12
1.3 LES LIGANDS AMIDINATES.....	22
1.4 LES LIGANDS TRIAZENURES	37
<u>CHAPITRE 2: SYNTHESSES DE NOUVEAUX COMPLEXES DE GALLIUM</u>	45
2.1 COMPLEXES GUANIDINATES DE GALLIUM	45
2.2 COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM	59
2.3 COMPLEXES TRIAZENURES DE GALLIUM.....	104
<u>CHAPITRE 3: ANALYSES THERMIQUES DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM</u>	115
3.1 METHODOLOGIE DES ANALYSES THERMIQUES.....	115
3.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS	120
3.3 CONCLUSION.....	142
<u>CHAPITRE 4: PRE-SCREENING DE LA REACTIVITE DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM</u>	143
4.1 PRE-SCREENING DE LA REACTIVITE DES PRECURSEURS POUR L'ALD.....	143
4.2 REACTIVITE DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM ET DE QUELQUES PRECURSEURS ALD FACE A DES DERIVES SOUFRES.....	155
<u>CHAPITRE 5: CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	174
<u>CHAPITRE 6: PARTIE EXPERIMENTALE</u>	190
6.1 INFORMATIONS GENERALES	190
6.2 COMPLEXES GUANIDINATES DE GALLIUM	192
6.3 COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM	194
6.4 AZOTURE ET COMPLEXE TRIAZENIDES DE GALLIUM.....	210
6.5 DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	212
6.6 COURBES TG/DSC DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM	222
6.7 ETUDE DE LA REACTIVITE EN SOLUTION	224

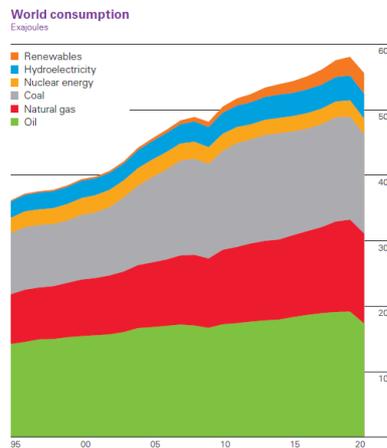
Acronymes et abréviations

Acac	Acétylacétonate
ALD	Atomic Layer Deposition
ATG	Analyses ThermoGravimétriques
CVD	Chemical Vaporization Deposition
Cy	Cyclohexyle
DFT	Density Functional Theory
DIC	diisopropylcarbodiimide
dist.	Distillation
DRX	Diffraction de Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Et	éthyle
Et ₂ O	Diéthyléther
GPC	Growth Per Cycle
H ₂ S	sulfure d'hydrogène
HANAMI	Méthode innovante de design de précurseurs ALD pour de nouveaux Matériaux fonctionnels avancés
HMDST	Hexaméthyl-disilazane
iPr	isopropyle
Me	méthyle
MEB	Microscopie électronique à balayage
MeLi	Méthyllithium
nBu	n-butyle
nBuSH	Butanethiol
NHC	N-hétérocyclique carbène
P	Pression
Préc.	Précurseur
PV	Photovoltaïque
PVD	Physical Vaporization Deposition
réf.	Références
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
rq.	Remarques
sBu	sec-butyle
sub.	Sublimation
T	Température
TA	Température Ambiante
tBu	tert-butyle
T _{dist.}	Température de distillation
THF	Tétrahydrofurane
T _{offset}	Température de fin de phénomène
T _{onset}	Température de début de phénomène
T _{so.}	Température de source
T _{sub.}	Température de sublimation
XPS	X-Ray photoelectron spectrometry

Avant-propos

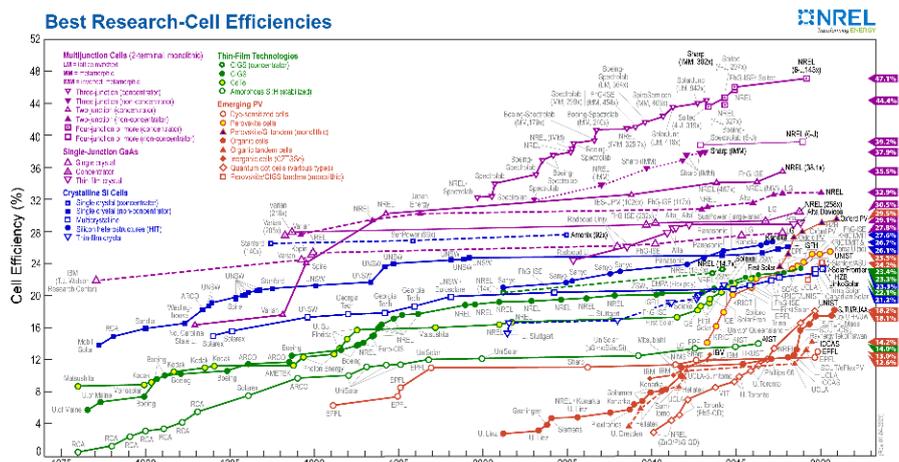
Le développement des nanotechnologies est présent dans de nombreux domaines et disciplines scientifiques. Dès 1959, le professeur Richard P. Feynman envisageait la possibilité de construire des édifices cohérents à l'échelle nanométrique.¹ Les recherches sur le domaine de réalisations dont le pas est inférieur au micron, n'ont cessé de progresser depuis. La miniaturisation des composants électroniques notamment des transistors, a favorisé le développement des microprocesseurs et donc des ordinateurs tout en diminuant drastiquement les coûts de fabrication. Les communautés biologiques et médicales exploitent également les propriétés des nanomatériaux, entre agents contrastants pour l'imagerie et la lutte contre le cancer.²

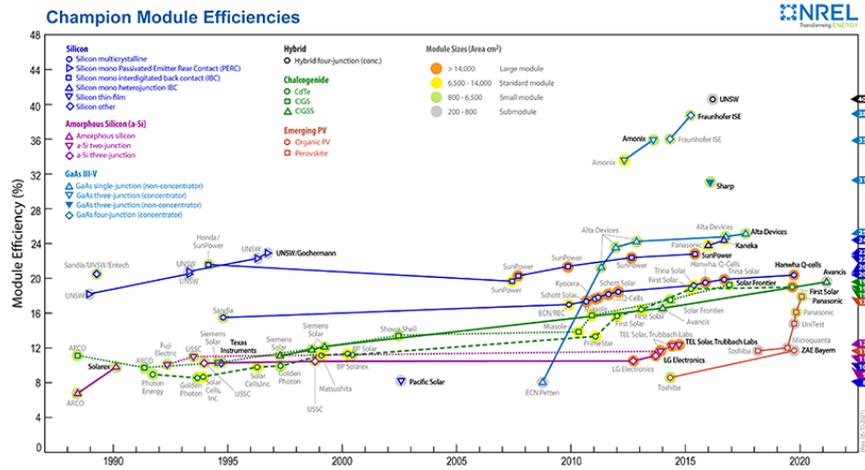
Notre société fait face à des défis énergétiques et environnementaux. En 2021, l'énergie mondiale consommée provient encore à plus de 80%, des énergies fossiles. Les énergies renouvelables telles que le photovoltaïque (PV) (correspondant à la conversion de l'énergie solaire en électricité) ou l'éolien, représentent seulement un peu plus de 4%.³



Consommation mondiale d'énergie (reproduction du rapport "Bp Statistical Review of world Energy 2021"³)

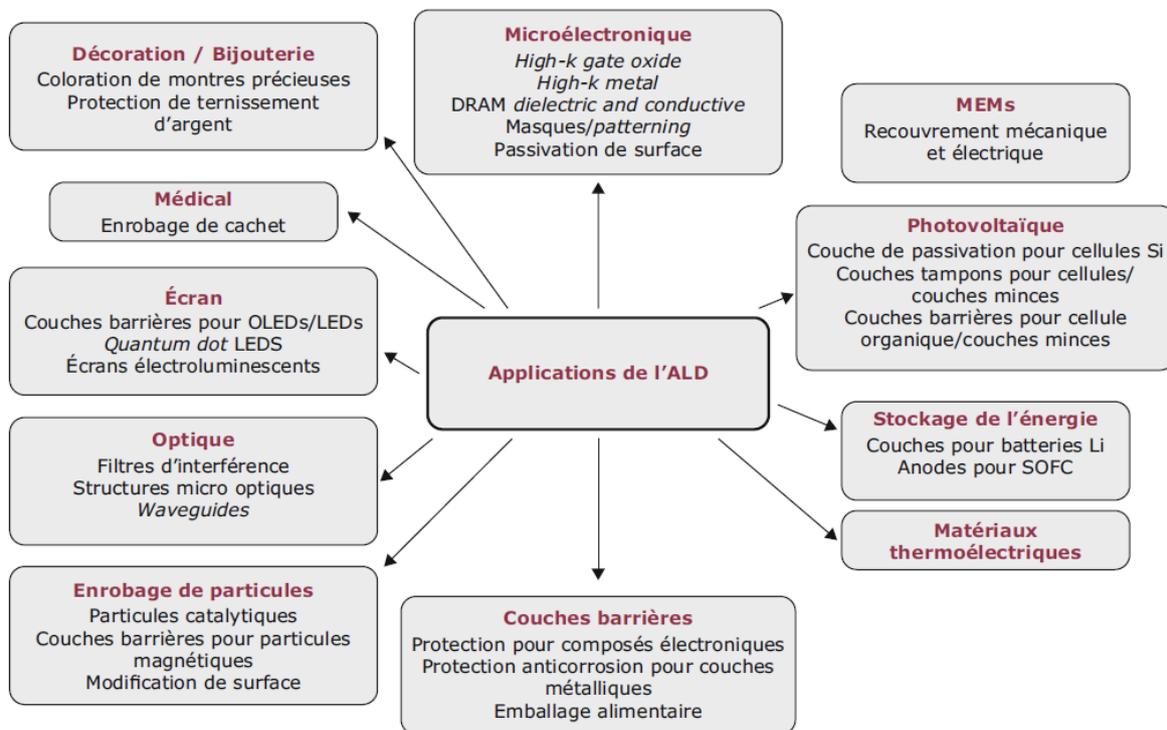
Les dispositifs PV doivent absorber la lumière, générer des porteurs de charge, les séparer et assurer leurs transports aux bornes respectives pour obtenir un courant électrique. Ils doivent en plus être bon marché et fabriqués à partir d'éléments abondants, tout en gardant une bonne efficacité. Depuis les années 1950, la variété et l'efficacité des dispositifs PV ont énormément évolués.⁴





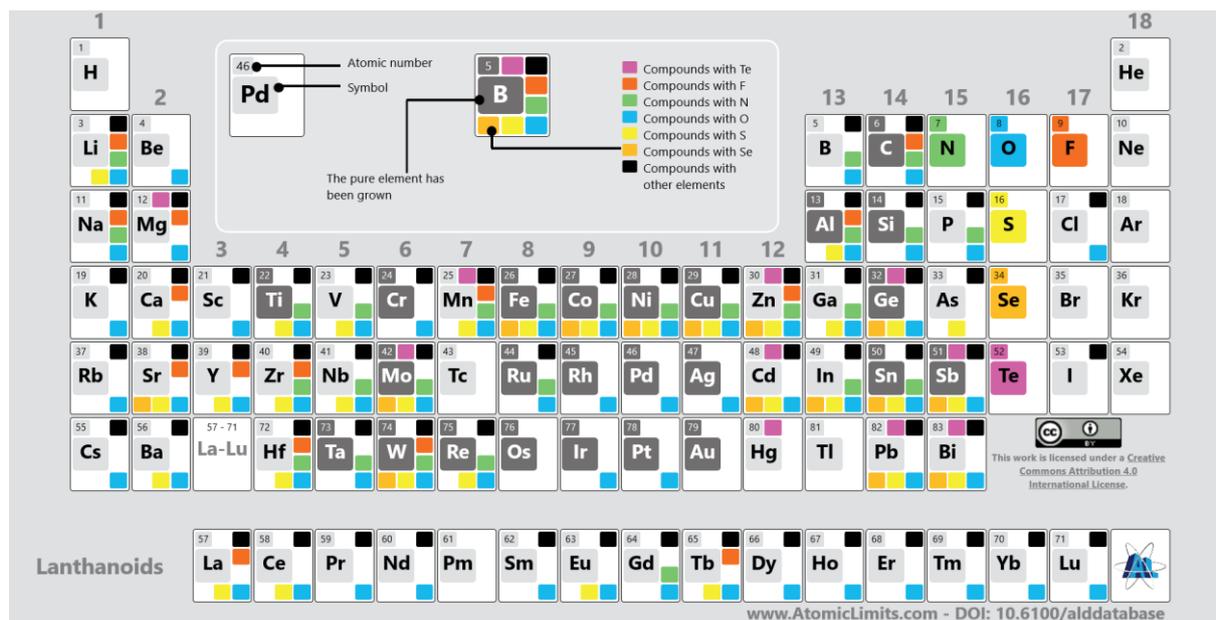
Les meilleures efficacités relevées pour des cellules solaires expérimentales et modules (reproduction du site WEB de NREL⁴)

Les nanosciences sont indispensables pour relever ces défis sociétaux. Les progrès sur les différentes techniques de dépôts de couches minces sont en plein essor. En particulier, la technique de dépôt de couches minces Atomic Layer Deposition (ALD) est l'un des outils les plus puissants à notre disposition, pour réaliser des films conformes et d'épaisseur contrôlée face aux autres méthodes telles que les procédés Chemical et Physical Vapor Deposition (CVD et PVD).⁵ Depuis son introduction dans les années 1980 par Suntola, l'ALD s'est imposée dans l'industrie de la microélectronique mais est également présente de nombreux autres domaines tels que l'énergie, le médical et l'optique. Depuis 2000, la plateforme d'information scientifique et technique Web of Science recense plus de 24000 publications possédant « atomic layer deposition » dans l'abstract ou comme mot clé. Le marché global de l'ALD est de \$ 1,7 milliards pour l'année 2020. Les prévisions du marché estiment qu'il représentera \$ 3,5 milliards d'ici 2027.⁶



Synthèse des principales applications de l'ALD (reproduction des Techniques de l'Ingénieur RE 253)

L'ALD est un procédé chimique en phase vapeur et repose sur un choix adapté de précurseurs chimiques. Tout composé chimique ne peut pas être utilisé comme précurseur ALD tant les critères à remplir sont nombreux (volatilité, stabilité thermique, réactivité). Pour ses raisons, certains matériaux ne sont toujours pas accessibles en ALD, souffrant de contamination annihilant leurs propriétés optoélectroniques ou nécessitant des conditions de dépositions dures limitant leur utilisation.⁷ La figure ci-dessous illustre les matériaux binaires, qu'il est actuellement possible de déposer par ALD. Les dépôts d'oxydes et métalliques sont les plus communs. Le marché mondial des précurseurs ALD/CVD est de \$ 482,1 millions et les prévisions du marché estiment qu'il sera de \$ 761,1 millions d'ici 2028.⁸ Le développement de nouveaux précurseurs adaptés est nécessaire notamment pour la déposition de matériaux sulfurés.



Matériaux principalement binaires accessibles par ALD (reproduction du site Web Atomic Limits⁹)

Le projet dans lequel s'inscrit cette thèse, HANAMI (Disruptive methOd for ALD precursor design for New Advanced functional Materlals), tente de répondre à cette problématique. Il consiste à mettre au point une méthodologie d'identification de précurseurs ALD. Le matériau-cible est le sulfure de gallium. La première synthèse par ALD de ce dernier a été réalisé par le groupe de Meng à partir d'un dimère de gallium $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ et de H_2S ,¹⁰ est un semi-conducteur attractif pour ses propriétés optoélectroniques notamment pour des applications de transmission de lumière ou de fluorescence. Des verres de GaS_x dopés avec des éléments lanthanides possèdent des propriétés excellentes pour développer des lentilles optiques, des amplificateurs optiques ou encore plus généralement, des capteurs.^{11,12} Cependant, la forte pollution en oxygène du film GaS_x lors de son dépôt par ALD, empêche son utilisation. Le succès de la déposition a été en partie attribuée au choix du précurseur de gallium, ce dépôt étant impossible avec les précurseurs $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ou GaMe_3 .¹³

Au vu de ces résultats, la recherche de nouveaux précurseurs ALD de gallium s'est orientée vers des complexes possédant des ligands bidentés azotés.

Le chapitre 1 décrit la technique ALD et l'importance des précurseurs utilisés. Trois types de complexes (guanidates, amidates et triazénures) sont en suite revus, de leurs synthèses à leurs utilisations en ALD.

Le chapitre 2 correspond à la synthèse de nouveaux complexes guanidates, amidates et triazénures de gallium et leurs analyses structurales par RMN et DRX.

Le chapitre 3 s'intéresse aux propriétés thermiques des complexes amidates de gallium synthétisés, évaluées par analyses thermogravimétriques et calorimétriques.

Le chapitre 4 explore les dispositifs décrits dans la littérature d'études mécanistiques et questionne leur applicabilité comme outil de pré-sélection. La réactivité en solution de précurseurs ALD et de complexes synthétisés, avec des dérivés soufrés, est explorée.

Une conclusion générale tente de répondre aux problématiques posées et de proposer des ouvertures.⁵

Listes des figures, tableaux et équations

Figure 1-1: Représentation schématique d'un cycle ALD (reproduction des Techniques de l'Ingénieur RE 253 ⁷).....	1
Figure 1-2: (a) Vue de haut/de coté de la chambre de réaction du réacteur ALD Beneq (a), le schéma de l'installation associée et (b) une photo.....	1
Figure 1-3: Courbes thermogravimétriques (noires) et leurs dérivées respectives (grises) de deux dimères d'or 12(a) et 13(b) (reproduction de la revue de Koponen et al. ¹⁷)	4
Figure 1-4: Séries d'expériences thermogravimétriques pour les deux complexes iminopyrrolidinate de cuivre (a) et (b) variant selon la masse d'échantillon (reproduction de la revue de Koponen et al. ¹⁷).....	5
Figure 1-5: Relation entre pression de vapeur (P), la température (T) et la vitesse d'évaporation (dm/dt) basée sur l'équation de Langmuir (avec M = masse moléculaire, R = constante des gaz parfaits et α_1 , le coefficient de vaporisation).....	5
Figure 1-6: Courbes de taux d'évaporation en fonction de la température des dimère de cuivre (●), d'argent (◆) et d'or (■) (reproduction de la revue de Koponen et al. ¹⁷)	6
Figure 1-7: Points de fusions de différents complexes guanidinate de cuivre complexes (a) et iminopyrrolidinate d'aluminium (b) (reproduction de la revue de Koponen et al. ¹⁷).....	7
Figure 1-8: Grandes familles de précurseurs métalliques ALD (reproduction des Techniques de l'Ingénieur RE 251 ²⁷)	8
Figure 1-9: Extension des familles de précurseurs métalliques ALD (reproduction des Techniques de l'Ingénieur RE 251 ²⁷)	9
Figure 1-10: Formes de résonance du ligand anionique guanidinate (-1) A et B ainsi que sa représentation commune C (R = groupement alkyle).....	13
Figure 1-11: Deux complexes guanidinate dont les longueurs des liaisons C-NPh et C-NEt ₂ sont équivalentes dans le cas du complexe de titane et non-équivalentes dans le cas du platine, avec une liaison C=NPh plus courte ⁶¹	13
Figure 1-12: Exemples illustrant les coordination possibles des ligands guanidinate	15
Figure 1-13: Différentes voies de synthèse du ligand guanidinate (R, R', R'' = groupements alkyles ou silyles, M, M' = métaux)	16
Figure 1-14: Voie de synthèse d'un complexe guanidinate de gallium (I) (Ar = C ₆ H ₃ iPr ₂ -2,6 ; Cy = cyclohexyl) et sa structure cristallographique reproduite de la publication Jones et al. ⁷³	17
Figure 1-15: Structure cristallographique du dimère [(iPr ₂ N)C(NiPr) ₂ Gal] ₂ (reproduite de la publication de Rudolf et al. ⁷⁴).....	17
Figure 1-16: Synthèse de complexes guanidinate hétéroleptiques de gallium lourds ⁶⁶ (Ar=C ₆ H ₃ iPr-2,6; Cy=cyclohexyl)	17
Figure 1-17: Structure cristallographique d'un complexe cis Pt-Ga suite à la réaction de 2 équivalents du complexe guanidinate de gallium (I) et cis-[Pt(Ar ^f) ₂ (1,5-C ₆ H ₁₀)](Ar ^f = p-C ₆ H ₄ F, p-C ₆ (OMe)F ₄ ou C ₆ H ₂ F ₃ -2,4,6) (reproduit de la publication de Moxey et al. ⁷⁵)	18
Figure 1-18: Complexes mono/bis/tris-guanidinate de gallium synthétisés par insertion d'un carbodiimide ⁵⁸	18
Figure 1-19: Complexe bis-guanidinate formé à partir du tris-guanidinate selon un mécanisme d'échange de ligand ⁷⁶	19
Figure 1-20: Complexes mono/bis-guanidinate hétéroleptiques de gallium synthétisés par métathèse ⁷⁰	19
Figure 1-21: Exemples de dépôts par ALD utilisant des précurseurs guanidinate (reproduction de la revue de Barry et al. ¹⁵)	20
Figure 1-22: Exemples de dépôts par CVD utilisant précurseurs guanidinate (reproduction de la revue de Barry et al. ¹⁵).....	21

Figure 1-23: (a) Formes mésomères du ligand amidinate (R = H, alkyl, aryle ; R' = H, alkyle, cycloalkyle, aryle, trimethylsilyle) ; (b) Représentation du ligand amidinate avec une charge délocalisée ; (c) Première amidine synthétisée par le groupe de Sanger et al. ⁷⁸	22
Figure 1-24: Diagrammes d'orbitales moléculaires des anions (a) allylique et (b) amidinate (reproduction de la publication de Kissounko et al. ⁷⁹)	22
Figure 1-25: Calcul du degré de pyramidalisation des azotes sur un ligand amidinate	23
Figure 1-26: Reproduction des huit types de coordination du ligand amidinate tirée de la revue de Kissounko et al. ⁷⁹ (M = métal; An = anion).....	23
Figure 1-27: Exemples illustrant les coordinations possibles des ligands amidinates	25
Figure 1-28: Voies de synthèse générales des complexes amidinates (M, M' = métaux; R = alkyle; R' = alkyle, aromatique; Y = alkyle, NMe ₂ ; X = halogène).....	26
Figure 1-29: Complexe amidinate bimétallique cationique de gallium (III) et de fer (II) ⁸⁸ ($\sum\theta_{N1} = 359,9^\circ$ et $\sum\theta_{N2} = 359,7^\circ$).....	27
Figure 1-30: Complexe amidinate de gallium chlorés par réaction d'une amidine avec GaCl ₃ ⁸⁹	27
Figure 1-31: Voie de synthèse d'un complexe amidinate de gallium à partir d'un carbodiimide ⁹⁰	27
Figure 1-32: Complexe amidinate de gallium méthylés sous forme de dimère ⁹³	29
Figure 1-33: Complexes amidinates de gallium présent dans la littérature	30
Figure 1-34: Complexes homoleptiques tris-amidinates de gallium (R = Ph, Me) ⁹¹	31
Figure 1-35: Complexe bis-amidinate de gallium chloré synthétisé à partir de son homologue tris-amidinate et sa structure cristallographique correspondante ⁷⁶	31
Figure 1-36: (a) Formes mésomères du ligand triazénure (R, R' = alkyle, aryle); (b) Représentation du ligand triazénure avec une charge délocalisée ; (c) un des premiers diaryltriazenes synthétisés par le groupe de Griess et al. ¹³⁰	37
Figure 1-37: Orientations différentes des doublets non-liants des azotes dans les ligands amidinate (a), guanidinate (b) et triazénure (c) (reproduction de la publication de Johnson et al. ¹⁶)	38
Figure 1-38: Principaux modes de coordination du ligand triazénure, mododenté (A), chélatant (B) et pontant (C) (Ar = aromatique, R = substituant ; reproduction de la publication de Johnson et al. ¹⁶)	38
Figure 1-39: Premières structures cristallographiques attestant pour les complexes triazénures, des caractères pontant avec les dimères M ₂ (PhNNNPh) ₄ (M = Cu Ni et Pd) (a) et chélatant avec le complexe (PhNNNPh) ₃ Co (b) (reproduction de la revue de Moore et al. ¹³⁰).....	39
Figure 1-40: Structure cristallographique du complexe bimétallique triazénure de baryum et potassium (reproduction de la publication de Barrett et al. ¹³³).....	39
Figure 1-41: Différentes voies de synthèses de complexes triazénures.....	40
Figure 1-42: Structure cristallographique du complexe [(H ₅ C ₆) ₂ N ₃ (CH(SiMe ₃) ₂)Ga-Ga(CH(SiMe ₃) ₂)N ₃ (C ₆ H ₅) ₂] (reproduction de la publication de Uhl et al. ¹³⁴).....	40
Figure 1-43: Structure cristallographique du complexe (CH(SiMe ₃) ₂)Ga(N ₃ (C ₆ H ₅) ₂) (reproduction de la publication de Uhl et al. ¹³⁴).....	41
Figure 1-44: Structure cristallographique du complexe bimétallique triazénure hydrure de gallium-lithium avec R = 4-Me, 2,4,6-Me ₃ ; L = solvant (reproduction de la publication de Alexander et al. ¹³⁵)	41
Figure 1-45: Synthèse de complexes triazénure encombrés chlorés et méthylés de gallium ¹³⁶	41
Figure 1-46: Complexes triazénures de gallium avec dipp = 2,6-diisopropylphenyl, A = H, Cl et I (reproduction de la publication de Gyton et al. ¹³⁷).....	42
Figure 1-47: Structure cristallographique d'un complexe homoleptique triazénure de gallium (reproduction de la publication de Rouf et al. ⁵⁵).....	42

Figure 1-48: Complexes hétéroleptiques prometteurs pour de potentielles dépositions par CVD développés par Daniele et al. ^{138,139}	43
Figure 1-49: Complexes homoleptiques prometteurs des groupes 13, 14 et 15 pour des dépositions par CVD ($R_1, R_2 = iPr, sBu, tBu$) développés par le groupe de Pedersen et al. ^{140,141}	43
Figure 1-50: Complexes homoleptiques triazénures d'indium et de gallium utilisés pour la déposition de nitrure de métal par ALD ($M = In, Ga$) ^{55,142}	44
Figure 2-1: Complexe mononucléaire guanidinate de gallium ($R, R' = alkyles$).....	45
Figure 2-2: Voie de synthèse des complexes G1 , G2 et G3	45
Figure 2-3: Spectre RMN ¹ H du complexe G1	46
Figure 2-4: Problèmes de sélectivité après l'insertion de carbodiimide dans le précurseur $[Ga(NMe_2)_3]_2$ Superposition des spectres RMN ¹ H des produits obtenus selon le nombre d'équivalents DIC introduits	47
Figure 2-5: Superposition des spectres RMN ¹ H superposés du mélange réactionnel $[Ga(NMe_2)_3]_2+6$ DIC dans le benzène deutéré, subissant différents traitements thermiques.....	49
Figure 2-6: Structure cristallographique du complexe G2	50
Figure 2-7: Complexes dissymétriques guanidinates de gallium ciblés.....	51
Figure 2-8: Superposition des spectres RMN ¹ H des produits obtenus selon le nombre d'équivalents de carbodiimide dissymétrique introduits	52
Figure 2-9: Superposition des spectres RMN ¹ H superposés de la réaction en tube de Young de $[Ga(NMe_2)_3]_2+2$ DIC après différents traitements thermiques.....	53
Figure 2-10: Superposition des spectres RMN ¹ H superposés de la réaction en tube de Young de $[Ga(NMe_2)_3]_2+4$ DIC après différents traitements thermiques.....	54
Figure 2-11: Spectres RMN ¹ H superposés de la réaction en tube de Young de $[Ga(NMe_2)_3]_2+6$ DIC après différents traitements thermiques.....	55
Figure 2-12: Mécanisme proposé pour la formation du complexe G1 selon un mécanisme d'échange de ligand	56
Figure 2-13: Superposition des spectres RMN ¹ H du complexe G1 , avant et après sublimation	57
Figure 2-14: Superposition des spectres RMN ¹ H du complexe G2 , avant et après sublimation	58
Figure 2-15: Structures générales des complexes amidinates synthétisés dans ce chapitre ($R_1, R_2 = iPr, tBu; R_3 = Me, tBu, nBu, sBu$ et $Y = Cl, Me$).....	59
Figure 2-16: Reproduction de la voie de synthèse développée par Dagonne et al. ⁹⁴ ($R' = iPr, Cy, tBu$ et $R = Me, CH_2Ph, Et$)	59
Figure 2-17: Protocole général développé pour la synthèse de complexes amidinate de gallium	60
Figure 2-18: Schéma réactionnel de la synthèse des complexes amidinate de lithium (R_1, R_2 et $R_3 = alkyles$)	60
Figure 2-19: Différences observées en RMN ¹ H entre un carbodiimide et un amidinate Superposition des spectres RMN ¹ H de DIC et du complexe L1Li	62
Figure 2-20: Différences observées en RMN ¹³ C entre complexes amidinates de lithium et carbodiimide Superposition des spectres RMN ¹³ C de DIC, L1Li , L2Li , L3Li et L4Li	63
Figure 2-21: Spectre RMN ¹ H du complexe non-symétrique L4Li entraînant une non-équivalence des protons 2 et 3.....	65
Figure 2-22: Spectre RMN ¹ H du complexe L10Li avec son motif particulier pour les protons en position 4.....	66
Figure 2-23: Effet du solvant dans la synthèse des complexes amidinates de gallium chlorés Superposition des spectres RMN ¹ H de L2GaCl₂ après réaction dans le diéthyloxy ou le toluène (équation chimique non-équilibrée)	67

Figure 2-24: Superposition des spectres RMN ^1H après réaction de 1 ou 2 équivalents du complexe L2Li avec GaCl_3 dans le THF- d_8 (les pics surmontés d'un astérisque ne sont pas attribués)	68
Figure 2-25: Superposition des spectres RMN ^1H après réaction de 1 ou 2 équivalent du complexe L3Li et GaCl_3 dans le THF- d_8 , conduisant à la formation du complexe L3₂GaCl ..	69
Figure 2-26: Equilibre présent entre les complexes L6GaCl₂ et L6₂GaCl Superposition des spectres RMN ^1H du complexe L6Li et du tube de Young après réaction de ce dernier avec un équivalent de GaCl_3 (les pics surmontés d'un astérisque ne sont pas attribués et l'équation chimique est non équilibrée)	70
Figure 2-27: Superposition des spectres RMN ^1H après réaction de 1 ou 2 équivalents de L9Li avec GaCl_3 dans le THF- d_8	71
Figure 2-28: Limite de la méthode d'investigation des complexes amidinates de gallium chlorés Superposition des spectres RMN ^1H après réaction de 1 ou 2 équivalents du complexe L5Li et GaCl_3 dans le THF- d_8	72
Figure 2-29: Superposition des spectres RMN ^1H de L6Li , L6GaCl₂ et L6₂GaCl dans le THF- d_8	74
Figure 2-30: Effet de la coordination du ligand L3 au gallium Superposition des spectres RMN ^1H de L3Li et du complexe associé L3GaCl₂ dans le THF- d_8	75
Figure 2-31: Superposition des spectres RMN ^1H de L5Li et du complexe associé L5GaCl₂ dans le THF- d_8	76
Figure 2-32: Spectres RMN ^{13}C et DEPT 135 du complexe L5GaCl₂ dans le THF- d_8	77
Figure 2-33: Formation d'un complexe amidinate monodentate de gallium chlorés Superposition des spectres RMN ^1H de L3Li , L3GaCl₂ , L3₂GaCl et de la structure proposée de L3GaCl₃ dans le THF- d_8	78
Figure 2-34: Spectre RMN ^{13}C de la structure proposée L3GaCl₃ et du DEPT 135 associé dans le THF- d_8	79
Figure 2-35: Schéma réactionnel de la formation des complexes LXGaMe₂ et LX₂GaMe (R_1 , R_2 et R_3 = alkyles)	82
Figure 2-36: Superposition des spectres RMN ^1H de L6Li , L6GaCl₂ , L6₂GaCl , L6GaMe₂ et L6₂GaMe	83
Figure 2-37: Superposition des spectres RMN ^1H de L10Li , L10GaCl₂ et L10GaMe₂ dans le THF- d_8	84
Figure 2-38: Structure cristallographique et sa représentation du complexe [(μ-L6-κ^2-N1,N1)Li₂(μ-L6-κ^2-N2,N3:2κ^2-N2,N3)₂Li₂]	87
Figure 2-39: Structure cristallographique et sa représentation de [Li{Li(κ^2-N,N'-Butiso)₂}] (Dip = 2,6- <i>i</i> PrC ₆ H ₃ ; Ar = <i>t</i> BuC ₆ H ₄ ; reproduction de la publication de Jones et al. ¹⁵⁰)	88
Figure 2-40: Définition de τ (β correspond à l'angle <i>BMC</i> ; reproduction de la publication de Verschoor et al. ¹⁵¹)	90
Figure 2-41: Structure cristallographique et sa représentation de [(L6-κ^2-N1,N2)Ga₃-μ-O-Ga₂Cl₃][L6H₂]⁺	96
Figure 2-42: Structure cristallographique et sa représentation de (L9H-κ-N1)GaCl₃	97
Figure 2-43: (a) Equilibre de tautomérie du complexe L9Li (b), (c) et (d) Mécanisme proposé pour la formation de [EtNC(NtBu)-CH₂-(tBuN)CNEt]GaCl₂ dont le nouveau ligand possède un squelette conjugué	99
Figure 2-44: Structures cristallographiques et représentations de {[EtNC(NtBu)-CH₂-(tBuN)CNEt]-κ^2-N1,N2}GaCl₂ et [iPrN{C(NiPr)=NiPr}{C(=NiPr)NiPr₂}GaCl₂] (reproduction de la publication de Melen et al. ⁷⁰)	100
Figure 2-45: Structures cristallographiques de [(μ-OEt)(L1-κ^2-N1,N2)GaCl]₂ et [(Ph₂P(NDip)₂GaO)₂] (Dip = 2,6- <i>i</i> PrC ₆ H ₃ ; Ph = C ₆ H ₅) (reproduction de la publication de Hawley et al. ¹⁵²)	101

Figure 2-46: Schéma de synthèse générale des complexes triazénures de gallium (c) à partir d'un azoture (a) via le complexe triazénure de lithium associé (b) ($R_1, R_2 = \text{alkyles}$)	104
Figure 2-47: Azotures sélectionnés : 2-azidopropane (a) et 2-azido-2-méthylpropane (b) ..	104
Figure 2-48: Faible conversion de $i\text{PrBr}$ - spectre RMN ^1H issu de la réaction entre NaN_3 et $t\text{BuBr}$ (miniatures des spectres RMN ^1H de $i\text{PrBr}$ et de $i\text{PrN}_3$)	105
Figure 2-49: Superposition des spectres RMN ^1H du mélange $i\text{PrN}_3/\text{DMF}$ avant et après le traitement	106
Figure 2-50: Nouveau traitement de la phase organique - Superposition des spectres RMN ^1H avant et après traitement conduisant à $t\text{BuN}_3$ (zoom du spectre à droite)	106
Figure 2-51: Spectres RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ du complexe sublimé $(i\text{PrNNNtBu})_3\text{Ga}$	107
Figure 2-52: Représentation cristallographique du complexe $(t\text{BuNNNiPr})_3\text{Ga}$ et les longueurs types aux ligands triazénures	108
Figure 2-53: Représentation cristallographique partielle du complexe $(t\text{BuNNNiPr})_3\text{Ga}$ dont les azotes centraux des triazénures sont en rouge, en vert et en bleu tandis que ceux coordonnés, en blanc	109
Figure 2-54: Structures cristallographiques issus du fichier de cristallisation (a) et celle publiée (b), d'un autre complexe triazénures de gallium $(i\text{PrNNNiPr})_3\text{Ga}$ (reproduction de la publication de Rouf et al. ⁵⁵)	110
Figure 2-55: Superposition des spectres RMN ^1H de deux expériences pour synthétiser le complexe $(t\text{BuNNNtBu})_3\text{Ga}$ variant selon le solvant utilisé dans la 2 ^{ème} étape	111
Figure 2-56: Superposition des spectres RMN ^1H avant et après sublimation du potentiel complexe $(t\text{BuNNNtBu})_3\text{Ga}$	112
Figure 2-57: Résumé illustré sur les complexes guanidates de gallium	114
Figure 2-58: Résumé illustré sur les complexes amidinates de gallium	114
Figure 2-59: Résumé illustré sur les complexes triazénures de gallium.....	114
Figure 3-1: (1) Programme de température type d'une ATG/DSC à pression atmosphérique avec (a) la stabilisation avant analyse, (b) la montée en température [$10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$] et (c) la fin d'analyse (2) Etape de stabilisation lors d'une ATG/DSC sous pression réduite avec (d) une stabilisation à pression atmosphérique suivi (e) d'une mise sous vide progressive et se terminant par (f) une mise sous vide poussée pour atteindre 1 mbar.....	116
Figure 3-2: (a) Schéma du système sous cloche utilisé pour garantir l'intégrité du complexe testé entre la sortie de boîte à gant et l'analyseur et (b) la canne en platine et le plateau supportant deux creusets, le plus souvent, un échantillon et un témoin.....	116
Figure 3-3: Courbes TG/DSC à pression atmosphérique par rapport à la température, du complexe commercial $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ avec l'application de la méthode des tangentes pour estimer les températures de début de phénomènes thermiques sous pression atmosphérique et réduite	117
Figure 3-4: Superposition des courbes TG et DTG du complexe commercial $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ sous pression atmosphérique (N_2) (profil de perte unique).....	118
Figure 3-5: Courbes DSC avant (verte) (a) et après traitement mathématique (b) consistant à corriger la ligne de base et déconvoluer les pics	119
Figure 3-6: Détection des décompositions lors des ATG/DSC des composés testés Superpositions des courbes TG/DSC/DTG à pression atmosphérique pour le complexe L10GaCl₂	120
Figure 3-7: Courbes de TG/DSC du complexe L3GaCl₂ montrant des pics de fusion superposés durant les ATG/DSC sous pression réduite et à pression atmosphérique (entouré)	123
Figure 3-8: Températures de vaporisation des complexes amidinates de gallium d'après les ATG/DSC sous pression réduite et à pression atmosphérique	124

Figure 3-9: Comparaison des températures de début de vaporisation des complexes amidinates de gallium relevées à partir des ATG/DSC sous pression réduite (T_{onset}) à celles estimées lors de leurs purifications ($T_{\text{purif.}}$)	124
Figure 3-10: Comparaisons des aires sous les pics de vaporisation des composés amidinates de de gallium d'après les ATG/DSC sous pression atmosphérique et réduite	125
Figure 3-11: Classement des complexes amidinates de gallium $T_{\text{onset vap.}} = f(M)$ selon les ATG/DSC (a) sous pression réduite et (b) à pression atmosphérique.....	126
Figure 3-12: Courbes de TG/DSC du complexe L1GaCl₂ montrant un pic de sublimation lors de l'ATG/DSC sous pression réduite	127
Figure 3-13: Influence de la ramification d'un substituant de molécules symétriques de même masse moléculaire, sur leurs propriétés thermiques – Courbes TG/DSC des complexes L1GaCl₂ , L3GaCl₂ et L4GaCl₂ sous pression réduite et à pression atmosphérique	128
Figure 3-14: Influence de la ramification d'un substituant de molécules symétriques de même masse moléculaire, sur leurs propriétés thermiques – ATG/DSC des complexes L1GaMe₂ , L3GaMe₂ et L4GaMe₂ sous pression réduite et à pression atmosphérique	129
Figure 3-15: Influence sur la volatilité de la dissymétrie de molécules de même masse moléculaire Courbes TG/DSC des complexes L3GaCl₂ et L10GaCl₂ sous pression réduite et à pression atmosphérique	130
Figure 3-16: Influence sur la volatilité de la dissymétrie de molécules de même masse moléculaire Courbes TG/DSC des complexes L3GaMe₂ et L10GaMe₂ sous pression réduite et à pression atmosphérique	131
Figure 3-17: Influence de la ramification d'un substituant de deux molécules dissymétriques de même masse moléculaire, sur leurs propriétés thermiques – Courbes TG/DSC sous pression réduite et à pression atmosphérique des complexes L8GaMe₂ et L10GaMe₂	132
Figure 3-18: Evolution des courbes TG/DSC des complexes amidinates L2GaCl₂ , L2GaMe₂ et L₂GaMe formés à partir d'un même ligand sous pression réduite et à pression atmosphérique.....	133
Figure 3-19: Evolution des courbes TG/DSC des complexes amidinates L3GaCl₂ , L3GaMe₂ et L₃GaMe formés à partir d'un même ligand sous pression réduite et à pression atmosphérique.....	134
Figure 3-20: Comparaison des ATG/DSC des complexe bis-amidinates de gallium Courbes TG/DSC des complexes LX₂GaMe sous pression réduite et à pression atmosphérique (X = 3, 3 et 6).....	135
Figure 3-21: Courbes DTG du complexe L10GaMe₂ avec l'ajustement mathématique avec la fonction appliquée ainsi que les valeurs des paramètres w_2 (partie décroissante de la courbe) et w_3 (partie croissante de la courbe) que peuvent prendre les complexes de gallium testés	136
Figure 3-22: Classement des meilleurs candidats comme précurseurs ALD via le facteur de mérite σ_1 – meilleures propriétés thermiques.....	139
Figure 3-23: Classement des meilleurs candidats comme précurseurs ALD via le facteur de mérite σ_2 – dépôt basse température (scénario n°2).....	141
Figure 3-24: Classement des meilleurs candidats comme précurseurs ALD via le facteur de mérite σ_3 – réduction des impuretés (scénario n°3)	141
Figure 3-25 Classement des meilleurs candidats comme précurseurs ALD via le facteur de mérite σ_4 – procédé ALD économe en atomes (scénario n°4)	141
Figure 3-26: Résumé illustré du chapitre sur les analyses thermiques des complexes amidinates de gallium.....	142
Figure 4-1: Potentiels précurseurs ALD de complexes cuivre (I) et les espèces adsorbées associées sur une surface de nickel – Dissociation des ligands et obtention de cuivre (0) (reproduction de la publication de Chen et al. ¹⁶²).....	144

Figure 4-2: Greffage du complexe de tungstène (tBuN) ₂ W(NMe ₂) ₂ sur silice (reproduction de la publication de Wu et al. ¹⁶⁵).....	145
Figure 4-3: Bilan des équations et structures intermédiaires entre Mo(NMe ₂) ₄ greffé sur silice et le 1,2-éthanedithiol (reproduction de la thèse de Stéphane Cadot ¹⁶⁶).....	145
Figure 4-4: Adsorption du complexe acétamidinate de gallium sur la silice (reproduction de la publication de Barry et al. ⁹⁵)	146
Figure 4-5: Schéma réactionnel des complexes chlorés avec les complexes tellurés silylés (M = métal) (reproduction de la publication de Leskelä et al. ¹⁷³)	147
Figure 4-6: Photos de quatre flacons correspondant aux réactions entre deux complexes antimoine et tellure, immédiatement (A) après mélange, (B) après un jour et (C) après trois jours (reproduction de la publication de Leskelä et al. ¹⁷³)	147
Figure 4-7: Film ou poudre à base de cuivre analysés par MEB après réaction des complexes de cuivre avec les co-réactifs (reproduction de la publication de Vidjayacoumar et al. ¹⁷⁴) ..	148
Figure 4-8: Détermination de la réactivité d'un complexe de cuivre avec le triméthylaluminium Superposition de spectres RMN ¹ H réalisées à différents instants avec ER _(n+1) = AlMe ₃ , R = iPr (reproduction de la publication de Vidjayacoumar et al. ¹⁷⁴).....	149
Figure 4-9: Réactivité observée entre un dimère de cadmium synthétisé et HSSiPh ₃ (reproduction de la publication de Foody et al. ¹⁷⁶)	150
Figure 4-10: Représentation de la structure cristallographique du complexe chloroamido-amidinate d'hafnium chloré (reproduction de la publication de Eleter et al. ¹⁷⁸).....	151
Figure 4-11: Réactions de substitutions sur des halogénures de gallium par des dérivés soufrés silylés (n = 1, 2 ou 3 ; X = Cl, Br ou I et R = Me, Et, Ph).....	151
Figure 4-12: Formation de complexes alkyle et arylthiole de gallium (reproduction de la publication de Hofmann et al. ¹⁸⁰)	152
Figure 4-13: Schéma de synthèse des complexes thiolates anioniques de gallium (A = Et ₄ N, iPr ₄ N, Et ₃ NCH ₂ Ph, Ph ₄ P).....	152
Figure 4-14: Différentes voies réactionnelles à partir de complexes amido de gallium en présence de thiol et quelques-unes des structures cristallographiques obtenues (reproduction de la publication de Suh et al. ¹⁸²).....	153
Figure 4-15: Dérivés soufrés sélectionnés: HMDST et nBuSH	155
Figure 4-16: Spectres RMN ¹ H des réactions en tube de Young entre le complexe [Ga(NMe ₂) ₃] ₂ et x équivalents HMDST dans le THF-d ₈ (miniatures des spectres RMN ¹ H des réactifs) ..	158
Figure 4-17: Comparaisons des spectres RMN ¹ H après évaporation entre le complexe [Ga(NMe ₂) ₃] ₂ et x équivalents de nBuSH (miniatures des spectres RMN ¹ H des réactifs)...	159
Figure 4-18: Effet de solvant - spectre RMN ¹ H après évaporation entre le complexe [Ga(NMe ₂) ₃] ₂ et 6 équivalents nBuSH (miniature du spectre RMN ¹ H de nBuSH).....	160
Figure 4-19: Effet de solvant – Comparaison des spectres RMN ¹ H des réactions en tube de Young entre le complexe GaCl ₃ et HMDST (miniatures des spectres RMN ¹ H de HMDST et TSMCl)	161
Figure 4-20: Effet de solvant – spectres RMN ¹ H après évaporation des réactions entre le complexe GaCl ₃ et nBuSH (le pic surmonté d'un astérisque est non-identifié, miniature du spectre RMN ¹ H de nBuSH)	161
Figure 4-21: Spectre RMN ¹ H de la réaction en tube de Young entre le complexe In(acac) ₃ et HMDST (miniatures des spectres RMN ¹ H de HMDST et In(acac) ₃ à gauche et zoom du spectre de la réaction à droite)	162
Figure 4-22: Réactivité de l'indium face au soufre (a) Mécanisme réactionnel entre In-acac et HMDST (b) Stéréo-isomères (Z) et (E)	163
Figure 4-23: Spectre RMN ¹ H en tube de Young de la réaction entre le complexe Cu(acac) ₂ et HMDST (miniatures des spectres RMN ¹ H de HMDST et après introduction des réactifs à gauche et zoom du spectre de la réaction à droite)	164

Figure 4-24: Spectre RMN ¹H en tube de Young de la réaction entre le complexe **L1GaCl₂** et HMDST (miniatures des spectres RMN ¹H de HMDST et **L1GaCl₂**) 165

Figure 4-25: Effet de solvant - Spectre RMN ¹H en tube de Young de la réaction entre le complexe **L1GaCl₂** et HMDST (miniatures des spectres RMN ¹H de HMDST et **L1GaCl₂** à gauche) 166

Figure 4-26: Spectres RMN ¹H après évaporation de la réaction entre le complexe **L1GaCl₂** et nBuSH (miniatures des spectres RMN ¹H de nBuSH et **L1GaCl₂**)..... 167

Figure 4-27: Spectres RMN ¹H après évaporation de la réaction entre **L1GaMe₂** et nBuSH (miniatures des spectres RMN ¹H de nBuSH et **L1GaMe₂**)..... 168

Figure 4-28: Comparaison des spectres RMN ¹³C entre les complexes issus des réactions entre **L1GaCl₂** | nBuSH et **L1GaMe₂** | nBuSH..... 169

Figure 4-29: Spectre RMN ¹H après évaporation de la réaction entre le complexe **L3₂GaMe** et nBuSH (miniature du spectre RMN ¹H de **L3₂GaMe**)..... 170

Figure 4-30: Spectre RMN ¹³C après évaporation de la réaction entre **L3₂GaMe** et nBuSH (zoom du spectre de la réaction à droite)..... 171

Figure 4-31: Résumé illustré du chapitre X sur la réactivité des complexes de gallium avec des dérivés soufrés..... 173

Figure 5-1: Schéma illustré de la méthode d'évaluation de potentiels précurseurs ALD 177

Figure 6-1: Spectres RMN ¹³C après évaporation de la réaction entre **L3₂GaMe** et nBuSH..... 231

Tableau 1-1: Paramètres clés d'un procédé ALD 2

Tableau 1-2: Précurseurs de soufre utilisés en ALD 10

Tableau 1-3: Précurseurs de gallium utilisés en ALD 11

Tableau 1-4: Série de complexes amidinates de gallium alkylés par réaction d'une amidine avec un trialkyle de gallium..... 28

Tableau 1-5: Série de complexes amidinates de gallium alkylés avec leur rendement 32

Tableau 1-6: Propriétés de précurseurs amidinates pour ALD (reproduit de la publication de Gordon et al.⁹⁸)..... 33

Tableau 1-7: Conditions de déposition par ALD de différents matériaux à partir des précurseurs amidinates présentés dans le tableau au-dessus (tiré de la publication de Gordon et al.⁹⁸)... 33

Tableau 1-8: Précurseurs amidinates utilisés pour des dépôts par ALD 35

Tableau 1-9: Exemples de précurseurs amidinates utilisés pour des dépôts par CVD..... 36

Tableau 2-1: Déplacements chimiques δ (ppm), les couplages ³J (Hz) et intégrations pour les complexes **G1**, **G2** et **G3** 48

Tableau 2-2: Comparaison des valeurs d'angles et de liaisons sélectionnées de la structure cristallographique du complexe **G2** avec celles publiées⁵⁸..... 50

Tableau 2-3: Tableau rapportant les déplacements chimiques δ (ppm), les couplages ³J (Hz) et les intégrations pour les complexes **G4**, **G5** et **G6**..... 52

Tableau 2-4: Réactifs utilisés pour développer les complexes amidinates de lithium..... 61

Tableau 2-5: Déplacements chimiques RMN ¹H de DIC et du complexe **L1Li**..... 62

Tableau 2-6: Récapitulatif des complexes amidinates de lithium **LXLi** synthétisés..... 64

Tableau 2-7: Résultats préliminaires des complexations du gallium avec les ligands **LX** (le symbole "?" indique une incertitude sur les produits formés) 73

Tableau 2-8: Complexes amidinates de gallium chlorés synthétisés avec leur rendement, les déplacements chimiques des substituants et leur état/température de vaporisation (Pression distillation/sublimation = 5.10⁻² mbar ; s = solide et h = huile ; RMN ¹H dans le THF-d₈ et déplacements chimiques δ en ppm) (1)..... 80

Tableau 2-9: Complexes amidinates de gallium chlorés synthétisés avec leur rendement, les déplacements chimiques des substituants et leur état/température de vaporisation (Pression

distillation/sublimation = 5.10^{-2} mbar ; s = solide et h = huile ; RMN ^1H dans le THF- d_8 et déplacements chimiques δ en ppm) (2).....	81
Tableau 2-10: Complexes amidinates de gallium méthylés synthétisés avec leur rendement, leurs déplacements chimiques et leur état/température de vaporisation (Pression distillation/sublimation = 5.10^{-2} mbar ; s = solide et h = huile ; RMN ^1H dans le THF- d_8 et déplacements chimiques δ en ppm) (1).....	85
Tableau 2-11: Complexes amidinates de gallium méthylés synthétisés avec leur rendement, leurs déplacements chimiques et leur état/température de vaporisation (Pression distillation/sublimation = 5.10^{-2} mbar ; s = solide et h = huile ; RMN ^1H dans le THF- d_8 et déplacements chimiques δ en ppm) (2).....	86
Tableau 2-12: Comparaison des degrés de pyramidalisation observés pour $[(\mu\text{-L6-}\kappa^2\text{-N1,N1})\text{Li}_2(\mu\text{-L6-}\kappa^2\text{-N2,N3:2}\kappa^2\text{-N2,N3})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{Li}\{\text{Li}(\kappa^2\text{-N,N'-Butiso})_2\}]$ publiée par le groupe de Jones et al. ¹⁵⁰	88
Tableau 2-13: Comparaison de certains angles et longueurs de liaison entre $[(\mu\text{-L6-}\kappa^2\text{-N1,N1})\text{Li}_2(\mu\text{-L6-}\kappa^2\text{-N2,N3:2}\kappa^2\text{-N2,N3})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{Li}\{\text{Li}(\kappa^2\text{-N,N'-Butiso})_2\}]$ publiée par le groupe de Jones et al. ¹⁵⁰	89
Tableau 2-14: Structures cristallographiques obtenues pour les complexes amidinates de gallium regroupant les longueurs de liaisons Ga—N/Ga—Cl/Ga—Me ainsi que celle du squelette du ligand amidinate N—C, l'angle de chélation (NCN), le degré de pyramidalisation et le paramètre τ pour les structures penta-coordinées (1) (les longueurs de liaisons sont en angström).....	93
Tableau 2-15: Structures cristallographiques obtenues pour les complexes amidinates de gallium regroupant les longueurs de liaisons Ga—N/Ga—Cl/Ga—Me ainsi que celle du squelette du ligand amidinate N—C, l'angle de chélation (NCN), le degré de pyramidalisation et le paramètre τ pour les structures penta-coordinées (2) (les longueurs de liaisons sont en angström).....	94
Tableau 2-16: Structures cristallographiques obtenues pour les complexes amidinates de gallium regroupant les longueurs de liaisons Ga—N/Ga—Cl/Ga—Me ainsi que celle du squelette du ligand amidinate N—C, l'angle de chélation (NCN), le degré de pyramidalisation et le paramètre τ pour les structures penta-coordinées (3) (les longueurs de liaisons sont en angström).....	95
Tableau 2-17: Longueurs de liaison, angles et degrés de pyramidalisation sélectionnés pour $[(\text{L6-}\kappa^2\text{-N1,N2})\text{Ga}_3\text{-}\mu\text{-O-Ga}_2\text{Cl}_3][\text{L6H}_2]^+$	96
Tableau 2-18: Longueurs de liaison sélectionnées pour $(\text{L9H-}\kappa\text{-N1})\text{GaCl}_3$ et de $\{[\text{iPr-NC}(\text{iPr-NC}(\text{Me})\text{N-iPr})\text{N-iPr}]\text{AlMeCl}\}.\text{Me}_2\text{AlCl}$	97
Tableau 2-19: Longueurs de liaison, angles et degrés de pyramidalisation sélectionnés pour les complexes $\{[\text{EtNC}(\text{NtBu})\text{-CH}_2\text{-(tBuN)CNet}]\text{-}\kappa^2\text{-N1,N2}\}\text{GaCl}_2$ et $[\text{iPrN}\{\text{C}(\text{NiPr})=\text{NiPr}\}\{\text{C}(\text{NiPr})\text{NiPr}_2\}\text{GaCl}_2]$ ⁷⁰	98
Tableau 2-20: Longueurs de liaison, angles et degrés de pyramidalisation sélectionnés pour $[(\mu\text{-OEt})(\text{L1-}\kappa^2\text{-N1,N2})\text{GaCl}]_2$ et $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})_2\text{GaO})_2]$	102
Tableau 2-21: Longueurs de liaisons moyennes Ga—N des complexes homoleptiques triazénures de gallium	110
Tableau 3-1: Répétabilité des ATG/DSC sous pression réduite et à pression atmosphérique des complexes amidinates de gallium	119
Tableau 3-2: Températures de début de vaporisation, températures de fusion/sublimation et pourcentages résiduels des complexes amidinates de gallium durant les ATG/DSC (les valeurs soulignées correspondent aux analyses sous pression atmosphérique, les températures sont en °C) (1).....	120
Tableau 3-3: Températures de début de vaporisation, températures de fusion et pourcentages résiduels des complexes amidinates de gallium durant les ATG/DSC (les valeurs soulignées	

correspondent aux analyses sous pression atmosphérique, les températures sont en °C) (2)	121
Tableau 3-4: Pertes uniques (✓) ou non (✗) des complexes amidinates de gallium d'après les courbes DTG issues des expériences sous pression réduite ou à pression atmosphérique ainsi que les pourcentages résiduels mesurés par la balance interne durant les ATG/DSC	122
Tableau 3-5: Paramètres w_2 et w_3 issus de l'ajustement mathématique (fonction sinusoïdale double asymétrique) des courbes DTG des complexes testés ainsi que le coefficient de corrélation associé r^2 (les valeurs soulignées correspondent aux ATG/DSC à pression atmosphérique)	137
Tableau 4-1: Complexes sélectionnés pour l'étude de réactivités aux dérivés soufrés et leur utilisation ou non en dépôt ALD avec H_2S	156
Tableau 4-2: Différences entre les protocoles en tube de Young et en Schlenk	157
Tableau 4-3: Résultats obtenus entre les complexes sélectionnés et les dérivés soufrés (le symbole « ✓ » indique une réaction observée avec les dérivés soufrés et « ✗ », l'inverse.	172
Équation 3-1: Ajustement mathématique appliquée sur les DTG des complexes amidinates de gallium (Y_0 , A , x_c , w_1 , w_2 et w_3 sont des constantes propres à chaque complexe)	136
Équation 3-2: Facteur de mérite pour les complexes d'or développé par le groupe de Barry et al. ¹⁵⁸	138
Équation 3-3: Facteur de mérite σ développé pour la série de complexes amidinates de gallium	138
Équation 3-4: Facteur de mérite σ_1 – meilleures propriétés thermiques des composés	139
Équation 3-5: Facteur de mérite σ_2 – dépôts à basse température	140
Équation 3-6: Facteur de mérite σ_3 – réduction des impuretés	140
Équation 3-7: Facteur de mérite σ_4 – procédé ALD économe en atomes	140

CHAPITRE 1: DE L'ALD AUX PRECURSEURS ALD	1
1.1 LE PROCEDE ALD	1
1.1.1 PRINCIPE GENERAL DE L'ALD	1
1.1.2 NOTIONS CLES D'UN PROCEDE ALD	2
1.1.3 LES PRECURSEURS ALD	2
1.1.3.1 Critères principaux d'un précurseur ALD	2
1.1.3.2 Caractérisations thermiques des potentiels précurseurs ALD	3
1.1.3.2.1 Montée en température progressive d'un échantillon	3
1.1.3.2.2 Variation de la masse de l'échantillon	4
1.1.3.2.3 Analyses thermogravimétriques en mode isotherme	5
1.1.3.3 Stratégies pour améliorer les propriétés thermiques d'un précurseur ALD	6
1.1.3.4 Les différents types de précurseurs ALD.....	7
1.1.3.4.1 Précurseurs métalliques.....	8
1.1.3.4.2 Précurseurs non-métalliques.....	9
1.1.3.4.2.1 Précurseurs source d'oxygène	10
1.1.3.4.2.2 Précurseurs source d'azote.....	10
1.1.3.4.2.3 Précurseurs source de soufre	10
1.1.3.4.2.4 Autres précurseurs sources.....	10
1.1.4 LES PRECURSEURS DE GALLIUM UTILISES EN ALD	11
1.1.5 LIGANDS CHOISIS POUR DEVELOPPER DES NOUVEAUX PRECURSEURS ALD DE GALLIUM.....	12
1.2 LES GUANIDINATES.....	12
1.2.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES	12
1.2.2 COORDINATION DES LIGANDS MONO ANIONIQUE GUANIDINATE	13
1.2.3 SYNTHESE DES LIGANDS GUANIDINATES ET DES COMPLEXES ASSOCIES	16
1.2.3.1 Voies de synthèse générales des complexes guanidines.....	16
1.2.3.2 Les complexes de gallium-guanidines.....	17
1.2.4 UTILISATIONS DES COMPLEXES GUANIDINATES EN CVD ET ALD	20
1.3 LES LIGANDS AMIDINATES	22
1.3.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES	22
1.3.2 COORDINATION DES LIGANDS AMIDINATES	23
1.3.3 VOIES DE SYNTHESE DES COMPLEXES AMIDINATES ET LEURS COMPLEXES GALLIUM RESPECTIFS	26
1.3.3.1 Voies de synthèses générales des complexes amidines	26
1.3.3.2 Les complexes de gallium-amidine.....	27
1.3.3.2.1 Insertion d'un carbodiimide (méthode i).....	27
1.3.3.2.2 Déprotonation d'une amidine avec un trialkyle de gallium (méthode ii).....	28
1.3.3.2.3 Transmétallation d'un amidinate de lithium par le trichlorure de gallium (méthode iii)	29
1.3.3.2.4 Modification de complexes amidines de gallium : perte de ligand et échange de ligand	31
1.3.4 POTENTIEL ET UTILISATION DES COMPLEXES AMIDINATES EN CVD ET ALD	33
1.4 LES LIGANDS TRIAZENURES	37
1.4.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES	37
1.4.2 COORDINATION DES LIGANDS TRIAZENURES	38
1.4.3 SYNTHESSES DE COMPLEXES TRIAZENURES	40
1.4.3.1 Différentes voies de synthèses	40
1.4.3.2 Complexes triazénures de gallium	40
1.4.4 UTILISATION DES COMPLEXES TRIAZENURES EN ALD	42

Chapitre 1: De l'ALD aux précurseurs ALD

1.1 Le procédé ALD

1.1.1 Principe général de l'ALD

L'ALD (Atomic Layer Deposition) est une méthode de dépôt de couches minces en phase gaz. C'est une variation du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Elle repose sur une succession de réactions chimiques en surface gaz-solide, auto-limitantes et séparées. La répétition de ces réactions forme un cycle ALD (Figure 1-1). Les réactions mises en jeu doivent également être irréversibles et saturées permettant ainsi le dépôt de films hybrides ou inorganiques (oxyde, nitrure, sulfure, métallique) uniformes, couvrants sur des surfaces grandes et des architectures à haut rapport de forme telles que des nanostructures, avec un contrôle à l'échelle atomique.^{7,14}

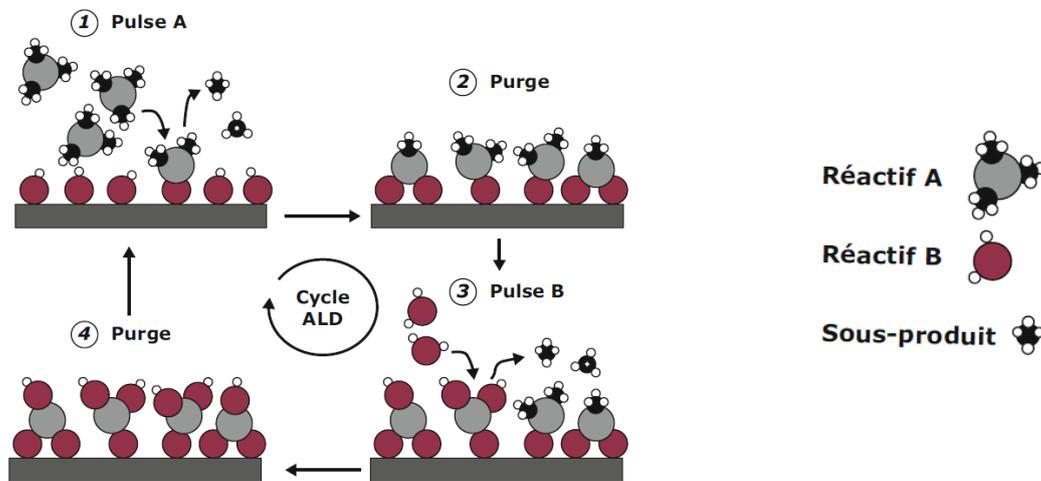


Figure 1-1: Représentation schématique d'un cycle ALD (reproduction des Techniques de l'Ingénieur RE 253⁷)

Les procédés ALD ont lieu dans des conditions relativement douces ($T = T_A - 500\text{ °C}$, $P = 1\text{ mbar}$) permettant d'être utilisés sur une grande variété de substrats, pour des films d'épaisseur typiquement inférieure à 100 nm. Les réactifs solides, liquides et gazeux sont transportés dans la chambre de réaction où ils réagissent en surface sur le substrat (Figure 1-2).

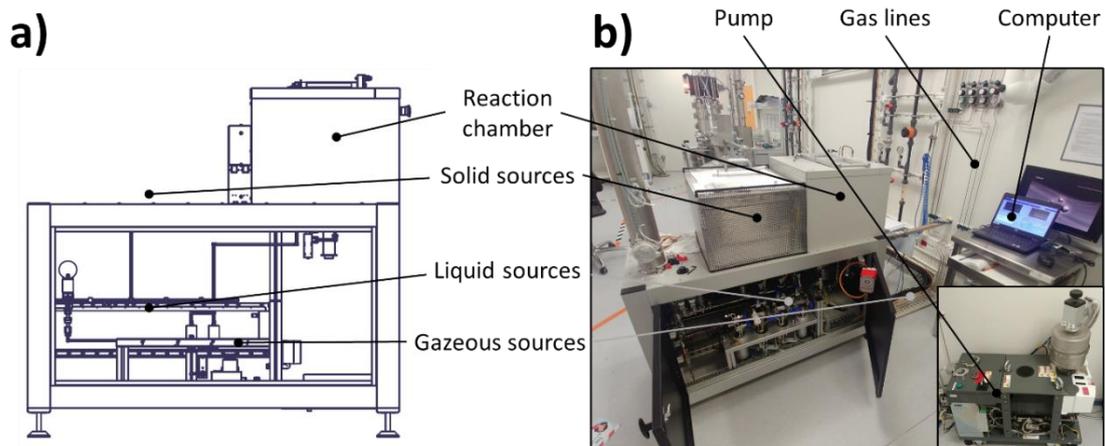


Figure 1-2: (a) Vue de haut/de côté de la chambre de réaction du réacteur ALD Beneq (a), le schéma de l'installation associée et (b) une photo

1.1.2 Notions clés d'un procédé ALD

Tout film ALD est décrit par différents paramètres principaux. La croissance du film est évaluée par le « growth per cycle » (GPC) exprimée en Å/cycle, soit l'épaisseur déposée lors de chaque cycle. La température de dépôt et la cristallinité du film sont liés aux précurseurs chimiques et aux leurs réactions en surface (Tableau 1-1). De nombreuses revues couvrent la technique ALD notamment celle de Steven M. George, des principes théoriques aux différentes applications.^{5,14}

Tableau 1-1: Paramètres clés d'un procédé ALD

Growth per cycle	Epaisseur déposée lors de chaque cycle (Å/cycle)
Température de déposition	Influe sur la vitesse de dépôt
Cristallinité du film	Un film déposé par ALD peut être amorphe ou cristallin.
Fenêtre ALD	Plage de température où le GPC est constant
Précurseurs utilisés	Réactifs utilisés

1.1.3 Les précurseurs ALD

La technique ALD est un procédé chimique. La réussite d'un procédé ALD réside dans le choix judicieux de précurseurs. Ainsi, des efforts sont portés sur le design et la synthèse de nouveaux précurseurs répondant à des critères précis.

1.1.3.1 Critères principaux d'un précurseur ALD

Les précurseurs doivent posséder des propriétés spécifiques afin d'être utilisés dans un procédé de déposition chimique à phase vapeur. Les trois critères principaux sont les suivants :

- Etre suffisamment volatile
Pour être transporté dans la chambre de réaction
Ils doivent également se vaporiser rapidement et de manière reproductible dont notamment font preuve, les précurseurs liquides.¹⁵
- Etre stable thermiquement
Les précurseurs ne doivent pas se décomposer en phase vapeur ou sur le substrat. Ces derniers pourraient polluer le film en croissance. Les sources étant maintenues à une température proche de celle de vaporisation, les précurseurs ALD doivent montrer une stabilité thermique singulière sur la température et la durée d'utilisation de la source.¹⁶
- Avoir une réactivité adaptée
Ils doivent être labiles chimiquement et réagir avec les sites en surface et par la suite, avec les espèces adsorbées. Les vapeurs de précurseurs ne doivent pas éroder le film en croissance ou réagir intramoléculairement. Une réactivité adaptée implique généralement des vitesses de croissance élevée, des températures de déposition basses et une saturation en surface rapide conduisant à des cycles ALD courts. Les produits secondaires de réaction doivent être volatiles, non-réactifs envers la surface en croissance ou le réacteur, et facilement éliminés durant les purges. Après réaction avec l'ensemble des sites disponibles, aucune croissance issue de réactions en surface n'est observée : c'est le principe d'une réaction auto-limitante.

Par ailleurs, les précurseurs ALD doivent également être :

- Pur afin de limiter les impuretés dans le film en croissance
- Bon marché ou être facilement synthétisable
- Manipulables

Par nature, il est difficile de réunir l'ensemble de ces règles. Par exemple, un compromis est souvent nécessaire entre stabilité thermique et réactivité.

1.1.3.2 Caractérisations thermiques des potentiels précurseurs ALD

Deux méthodes sont souvent combinées pour évaluer la volatilité et la stabilité thermique d'un potentiel précurseur ALD. La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) se rapporte à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur.

Ces analyses thermiques de potentiels précurseurs ALD sont le plus souvent réalisées à pression atmosphérique. Cependant, les dépôts ALD ont lieu sous pression réduite ($P = 1$ mbar). Ainsi, un composé subissant des décompositions à des températures élevées pourrait être utilisé dans les conditions plus douces en ALD. Différentes méthodes sont utilisées pour étudier les propriétés thermiques d'un potentiel précurseur ALD.

1.1.3.2.1 Montée en température progressive d'un échantillon

La plus commune consiste à chauffer graduellement l'échantillon (le plus souvent 10 °C/min) jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon ($m > 10$ mg) et est appelée « temperature ramp program ». La température de début de vaporisation est évaluée à l'atmosphère utilisée ainsi que celles de tous les événements thermiques distinguables. En fin d'analyse, un pourcentage résiduel élevé est un signe de décomposition. La courbe thermogravimétrique d'un précurseur ALD correspond ainsi à une perte abrupte unique tendant rapidement vers 0.¹⁷

A titre d'exemple, dans le cas des deux dimères d'or décrits par le groupe de Barry,¹⁸ l'un possède une courbe attendue pour un précurseur ALD (une perte massique unique et un pourcentage résiduel faible) (b) tandis que le second montre plusieurs paliers sur la courbe de perte masse par rapport à la température, synonyme de plusieurs vaporisations de molécules ainsi qu'une masse résiduelle plus élevée (a) (Figure 1-3).

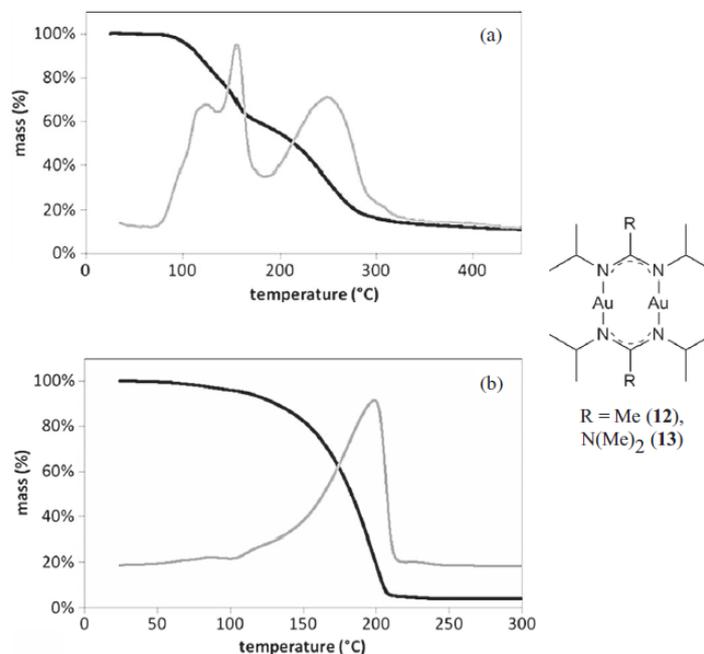


Figure 1-3: Courbes thermogravimétriques (noires) et leurs dérivées respectives (grises) de deux dimères d'or 12(a) et 13(b) (reproduction de la revue de Koponen et al.¹⁷)

1.1.3.2.2 Variation de la masse de l'échantillon

Une deuxième méthode appelée « thermal stress tests » consiste à réaliser une série d'expériences présentées précédemment (1.1.3.2.1) en variant la masse d'échantillon. Une masse d'échantillon plus élevée prenant davantage de temps pour se vaporiser, il est possible d'étudier des décompositions à des températures plus élevées et de comparer les masses résiduelles.¹⁷ Il est également possible de couvrir le creuset contenant l'échantillon avec un couvercle percé. La vaporisation de l'échantillon sera également retardée.

A titre d'illustration, les expériences réalisées sur deux complexes iminopyrrolidines de cuivre ont montré que celles pour le complexe (b) conduisent à une augmentation du résidu en accord avec celle de la masse de l'échantillon. A l'opposé, les expériences sur le complexe (a) conduisent à la formation du même taux résiduel. La présence d'un hydrogène en β (groupement iPr) peut conduire à des décompositions parfois non-visible en une seule expérience (Figure 1-4).

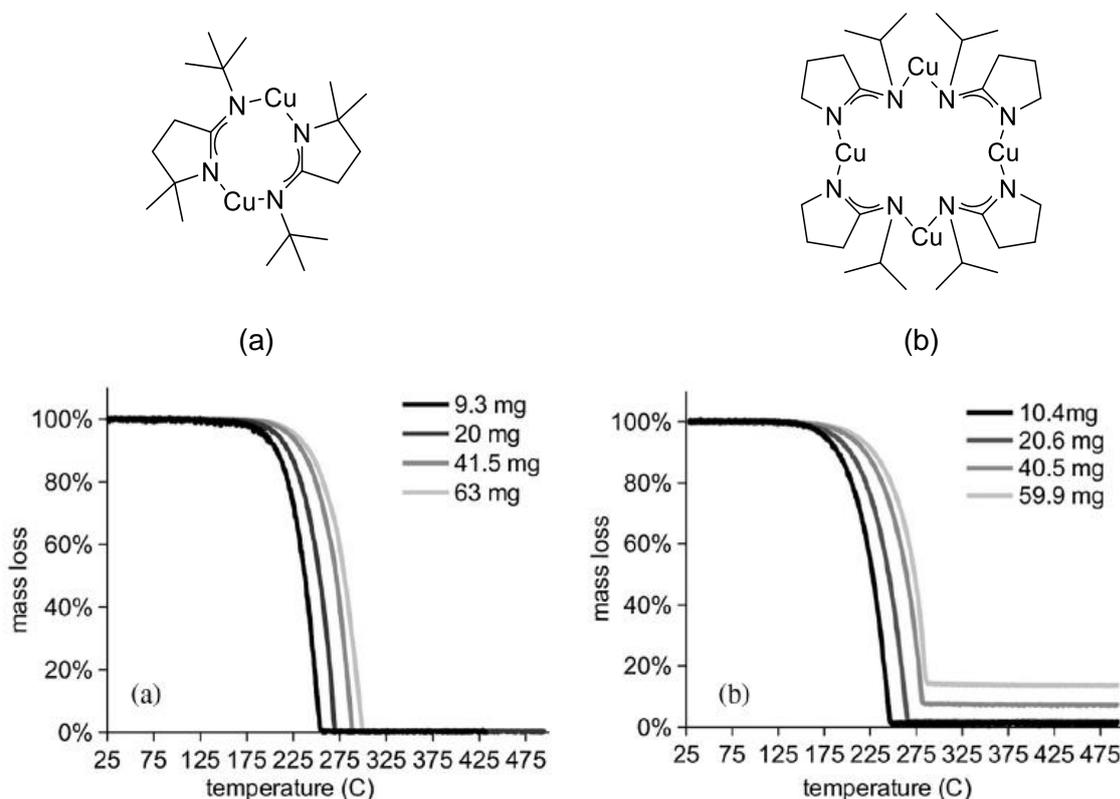


Figure 1-4: Séries d'expériences thermogravimétriques pour les deux complexes iminopyrrolidines de cuivre (a) et (b) variant selon la masse d'échantillon (reproduction de la revue de Koponen et al.¹⁷)

1.1.3.2.3 Analyses thermogravimétriques en mode isotherme

La dernière méthode permet d'estimer la pression de vapeur d'un potentiel précurseur ALD. Cette dernière repose sur une série d'expériences thermogravimétriques isothermes. A partir de l'équation de Langmuir, il est possible d'obtenir la pression de vapeur en fonction de la température en traçant le logarithme du taux d'évaporation en fonction de l'inverse de la température (Figure 1-5). Le paramètre k est propre aux paramètres d'expériences.¹⁹

$$P = \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{\sqrt{2\pi R}}{\alpha_1} \quad P = vk \quad v = \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad k = \frac{\sqrt{2\pi R}}{\alpha_1}$$

Figure 1-5: Relation entre pression de vapeur (P), la température (T) et la vitesse d'évaporation ($\frac{dm}{dt}$) basée sur l'équation de Langmuir (avec M = masse moléculaire, R = constante des gaz parfaits et α_1 , le coefficient de vaporisation)

Par exemple, les courbes taux d'évaporation en fonction de l'inverse de la température de trois dimères de cuivre, d'argent et d'or décrits dans la publication de Kunte *et al.*¹⁹ possédant les mêmes ligands, montrent qu'il existe une relation inverse entre les masses molaires et les volatilités associées des dimères. Les coefficients directeurs des courbes de tendances suggèrent des interactions intermoléculaires similaires (Figure 1-6).

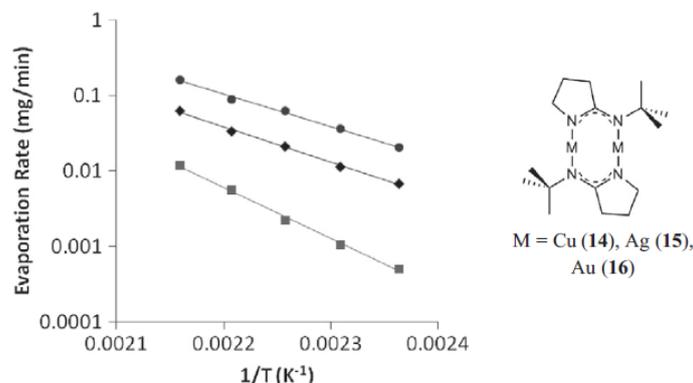


Figure 1-6: Courbes de taux d'évaporation en fonction de la température des dimères de cuivre (●), d'argent (◆) et d'or (■) (reproduction de la revue de Koponen *et al.*¹⁷)

1.1.3.3 Stratégies pour améliorer les propriétés thermiques d'un précurseur ALD

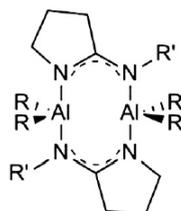
Il existe de nombreuses stratégies établies par l'expérience, permettant de synthétiser les composés les plus volatils possibles :

- Garder une masse molaire la plus basse possible
Les précurseurs métalliques des éléments les plus lourds possèdent par définition une volatilité plus faible.
- Utiliser des ligands modérément encombrés et ainsi diminuer les interactions intermoléculaires. Un complexe possédant des ligands fortement encombrés conduira à de la décomposition thermique.
- Utiliser des ligands polydentés et stabiliser électroniquement le métal. La présence d'hétéroatome permet de la donation σ au métal.
- Utiliser des complexes hétéroleptiques c'est-à-dire que des complexes possédant des ligands différents coordonnés.
- Utiliser des ligands ramifiés impliquant des points de clivages ou encore de la dissymétrie au sein du complexe.

L'ingénierie moléculaire associée au design des précurseurs ALD est difficile et des compromis sont nécessaires selon les complexes métalliques visés.

Les précurseurs liquides semblent conduire davantage à des procédés ALD reproductibles que leurs homologues solides. Un point de fusion faible est donc un avantage pour un précurseur solide ALD, se rapprochant du comportement des précurseurs liquides.

Les propriétés thermiques des complexes étant difficile à prévoir, la stratégie repose principalement sur du « guess and check ». A titre d'illustration, neuf complexes iminopyrrolidinate d'aluminium décrit par le groupe de Barry,²⁰ possèdent des températures de fusion bien différentes. En variant le type de chaînes carbonées (linéaire, ramifiée, cyclique, saturée). Des différences de $\Delta T_f > 40$ °C sont observées entre les complexes 5, 6, 7 et 8. Les chaînes linaires semblent abaisser les températures de fusion (Figure 1-7).



Compound	R	R'	Melting Point (°C)
3	Me	<i>N</i> -Propyl	79–83
4	Me	<i>iso</i> -Propyl	87–91
5	Me	<i>N</i> -Butyl	68–70
6	Me	<i>iso</i> -Butyl	111–113
7	Me	<i>sec</i> -Butyl	62–65
8	Me	<i>tert</i> -Butyl	116–118
9	Et	<i>iso</i> -Propyl	120–124
10	Et	<i>sec</i> -Butyl	60–63
11	Et	<i>tert</i> -Butyl	63–64

Figure 1-7: Points de fusions de différents complexes guanidinates de cuivre complexes (a) et iminopyrrolidinate d'aluminium (b) (reproduction de la revue de Koponen et al.¹⁷)

1.1.3.4 Les différents types de précurseurs ALD

Il est possible de séparer dans un premier temps, les précurseurs possédant un métal des autres. Johnson et Parish ont récemment publié une revue très complète sur le développement de précurseurs ALD moléculaires depuis les années 2000, répartis par groupe et métal.²¹ Roy G. Gordon a rédigé un chapitre sur les précurseurs ALD et les mécanismes de réaction associés, dans le livre « Atomic Layer Deposition for Semiconductors ». ²² Il existe également plusieurs revues sur les précurseurs ALD de films métalliques. ^{23,24}

1.1.3.4.1 Précurseurs métalliques

Les précurseurs ALD métalliques peuvent être classés dans plusieurs grandes familles en fonction des atomes liés au métal, principalement M-X, M-O, M-N et M-C (X = halogène) (Figure 1-8).

La chimie organométallique permet l'accès un très grand nombre de précurseurs métalliques notamment des ligands dont les substituants sont modifiables.²⁵ Il existe des revues sur les stratégies de design des précurseurs ALD notamment les ligands amidinates, guanidinates et iminopyrrolidines dans la revue de Barry *et al.*²⁶

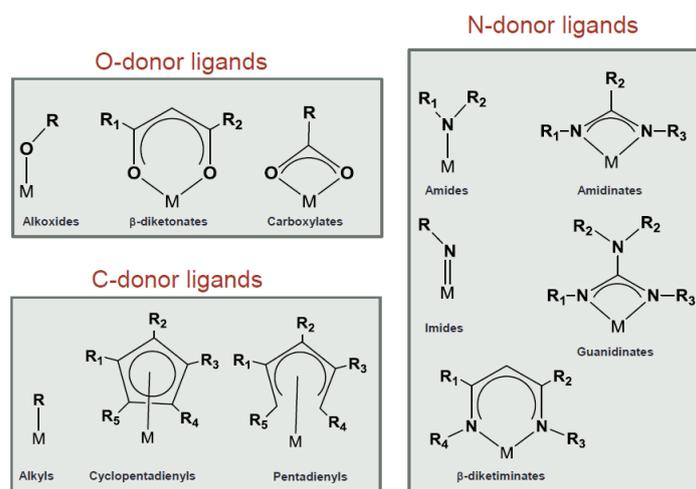


Figure 1-8: Grandes familles de précurseurs métalliques ALD (reproduction des Techniques de l'Ingénieur RE 251²⁷)

Les complexes halogénés étaient les plus utilisés dans les débuts de l'ALD. Ils sont très résistants thermiquement. Les films de nitrure de zinc dans les électrodes de mémoire vive DRAM, sont déposés à partir de TiCl_4 . Cependant, ces précurseurs produisent des produits secondaires halogénés tels que HCl souvent très corrosifs et ont été rapidement abandonnés.¹⁴

Les complexes alkyles ont été également largement utilisés pour la déposition de films oxydés et soufrés. Le triméthylaluminium est vraisemblablement le précurseur le plus utilisé pour déposer des oxydes d'aluminium. Ce dernier possède des propriétés excellentes pour un précurseur ALD. Néanmoins, ces précurseurs alkyles sont dangereux du fait de leurs natures pyrophorique et parfois même explosive en contact avec l'eau. Des efforts de développement ont été réalisés afin de les remplacer. Le précurseur diméthylaluminium isopropoxide $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OiPr})$ est non-pyrophorique et toujours efficace comme précurseur ALD.²²

Les ligands cyclopentadienyles stabilisent électroniquement les métaux auxquels ils sont coordonnés notamment grâce à l'hapticité de ces ligands. Du fait de ces fortes interactions métal-ligand, ces complexes se dissocient parfois partiellement durant un procédé ALD conduisant à des impuretés incorporées dans le film en croissance.

Les complexes alkoxydes ont été synthétisés avec la plupart des éléments du tableau périodique. Peu d'entre eux remplissent malheureusement le cahier des charges d'un précurseur ALD.

Les complexes β -dicétonates sont en effet plus stable que les alkoxydes. Ils sont en plus modulables en variant les substituants R_1 et R_2 . De même, les ligands amidinates et guanidinates dérivent des ligands amido. Il est possible ensuite de modifier les propriétés physicochimiques via les substituants R_1 , R_2 et R_3 (Figure 1-9).

Plus récemment, les complexes amido/imino et autres précurseurs azotés sont en plein essor depuis les années 2000.²⁵ Les précurseurs diakylamidures permettent des dépositions à des températures basses ($T < 100$ °C).

La synthèse de complexes hétéroleptiques plutôt que de complexes homoleptiques ou l'utilisation de ligands possédants différents hétéroatomes, permettent d'améliorer la volatilité et la stabilité thermique de ces derniers en combinant les propriétés spécifiques des ligands. Le groupe de Leskelä a consacré une revue sur les complexes hétéroleptiques en ALD.²⁸

Des ligands composés des différents hétéroatomes (groupe 15 et 16 majoritairement) ont ainsi été développés permettant d'améliorer des ligands précédemment décrits et également le dépôt de couches mixte (Figure 1-9). Le précurseur peut être utilisé comme source unique pour la déposition d'un film par ALD. Cette méthode a été utilisée pour déposer des oxydes mixtes tels que le film de $Zr_xSi_yO_z$ à partir de $ZrCl_4$ et $(nBuO)_4Si$.²⁵

Les complexes possédants des ligands amino-alkoxydes permettent ainsi d'améliorer comparés aux complexes alkoxydes. Les ligands coordonnés à un centre métallique par un au moins deux liaisons stabilisent le complexe par chélation. Tout comme les ligands cyclopentadienyles, les effets de chélation rendent plus difficiles la décooordination des ligands associés, lors d'un procédé ALD.

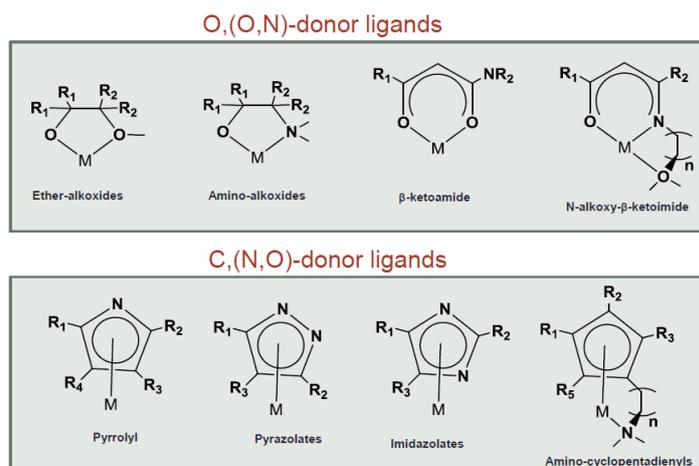


Figure 1-9: Extension des familles de précurseurs métalliques ALD (reproduction des Techniques de l'Ingénieur RE 251²⁷)

1.1.3.4.2 Précurseurs non-métalliques

Ces précurseurs sont souvent classés entre oxydants et réducteurs par abus de langage. Ici, les précurseurs non-métalliques sont présentés en fonction des éléments qu'ils apportent aux films ALD.

1.1.3.4.2.1 Précurseurs source d'oxygène

Les procédés ALD pour déposer des films oxydes utilisent H_2O , O_2 , O_3 ou encore H_2O_2 . L'eau reste la source la plus commune d'oxygène. L'ozone et le peroxyde d'hydrogène dilués sont considérés comme des sources plus réactives. Un plasma d' O_2 est également très réactif mais souffre de recombinaison en surface, conduisant à un film partiellement couvant. Certains alcools tels que MeOH ou iPrOH ont également été utilisés notamment pour la déposition d'un film Al_2O_3 à partir de $AlCl_3$ et du méthanol.²⁵

1.1.3.4.2.2 Précurseurs source d'azote

L'ammoniaque NH_3 est la source la plus commune d'azote. Le diazote N_2 est inerte dans les conditions ALD mais peut être néanmoins utilisé par plasma après activation. L'hydrazine N_2H_4 peut également être utilisé bien qu'elle soit toxique et explosif.

1.1.3.4.2.3 Précurseurs source de soufre

Les premiers dépôts ont été réalisés à partir de soufre élémentaire notamment pour la déposition de sulfure de zinc (ZnS), également à partir de zinc élémentaire. Rapidement, les précurseurs moléculaires se sont imposés et le sulfure d'hydrogène (H_2S) a été largement employé dans la quasi-totalité des dépôts soufrés.²⁹ Certains tentent de remplacer ce gaz toxique, explosif et corrosif. Les précurseurs di-tert-butyle disulfide (TBDS) et hexamethyldisilathiane (HMDST) ont été utilisés respectivement pour des dépôts de sulfure de molybdène et de nickel (Tableau 1-2).^{30,31}

Tableau 1-2: Précurseurs de soufre utilisés en ALD

Précurseurs	Propriétés thermiques	Exemples de matériaux déposés	Références Exemples
S	$T_{eb} = 445 \text{ °C}$	ZnS	29
H_2S	$T_{eb} = -60 \text{ °C}$	ZnS	29
H_2S plasma	-	WS_2	32
HMDST (Me_3Si) ₂ S	$T_{eb} = 164 \text{ °C}$	MoS_2	33
EDT ($H_3SCH_2CH_2SH$)	$T_{eb} = 146 \text{ °C}$	MoS_2	34
TBDS (tBuSStBu)	$T_{eb} = 201 \text{ °C}$	NiS	30

1.1.3.4.2.4 Autres précurseurs sources

Les dépôts phosphorés, arsénites ou encore fluorés utilisent les hydrures respectifs, phosphine PH_3 , arsine AsH_3 et HF. Ces hydrures sont très toxiques. Des complexes tels que WF_6 sont parfois utilisés pour déposer ces films fluorés. L'acétylène C_2H_2 , l'acide formique ainsi que la décomposition de ligands, sont utilisés comme sources carbonées. Ces décompositions conduisent néanmoins parfois à des dépositions non-uniformes. Des sources élémentaires de sélénium et de tellure sont utilisées pour la déposition de films chalcogénures métallique. Il est également possible de déposer ce type de film en utilisant des hydrures tels que H_2Se et H_2Te comme second précurseur.²⁵ Enfin, le dihydrogène est utilisé pour la déposition de film métallique.

1.1.4 Les précurseurs de gallium utilisés en ALD

Afin de répondre aux besoins de l'industrie des semi-conducteurs, des précurseurs ALD ont été développés afin de produire majoritairement des films d'oxyde (Ga_2O_3) ou de nitrure (GaN) de gallium. Contrairement à l'aluminium, il en existe encore peu. Le Tableau 1-3 liste les combinaisons de précurseurs de gallium selon leur utilisation.

Tableau 1-3: Précurseurs de gallium utilisés en ALD

Précurseurs	Propriétés physiques	Co-réactif	$T_{\text{déposition}}$	Matériau	Références
GaMe_3	$T_f = -16\text{ °C}$	O_3	200-375 °C	Ga_2O_3	35
		O_2 plasma	100-400 °C	Ga_2O_3	36-38
GaEt_3	$T_f = -82\text{ °C}$	AsH_3	350-500 °C	GaAs	39,40
		EtAsH_2	320-540 °C	GaAs	41
		NH_3	550 °C	GaN	42
		NH_3 plasma	1000 °C	GaN	43
		PH_3 plasma	380 °C	GaP	44
		H_2S plasma	70-350 °C	GaS_x	45
		N_2 plasma	230 °C	GaN	46
$[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$	$T_f = 104\text{ °C}$ $T_{\text{sub.}} = 80\text{ °C}/$ $2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$	H_2O	150-300 °C	Ga_2O_3	47
		O_2 plasma	60-160 °C	Ga_2O_3	48
		H_2S	125-225 °C	GaS_x^*	10
		NH_3	130-250 °C	GaN	49
GaCl_3	$T_f = 78\text{ °C}$ (anhydre)	NH_3	500-750 °C	GaN	50
		AsH_3	200-500 °C	GaAs	51
$\text{Ga}(\text{acac})_3$	$T_f = 193\text{ °C}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	370 °C	Ga_2O_3	52
$\text{Ga}(\text{OiPr})_3$	-	H_2O	150 °C	Ga_2O_3	36
Me_2GaOiPr	$P = 0,55\text{ Torr}$ (25 °C) ⁵³	H_2O	280-300 °C	Ga_2O_3	53
$[\text{Me}_2\text{GaNH}_2]_3$	-	O_2 plasma	500-900 °C	Ga_2O_3	54
$\text{Ga}(\text{triaz})_3$	$T_{\text{sub.}} = 90\text{ °C}$ (0,5 mbar)	NH_3 plasma	350 °C	GaN	55
$\text{Ga}(\text{CpMe}_5)$	$P = 6\text{ Torr}$ (80 °C) ⁵⁶	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ plasma	200-400 °C	Ga_2O_3	56
$\text{Ga}(\text{TMHD})_3$	$T_{\text{sub.}} = 170\text{ °C}/$ 0,2 mmHg	O_2 plasma	200-400 °C	Ga_2O_3	57

* Forte pollution à l'oxygène

Il est nécessaire de continuer le développement de nouveaux précurseurs ALD de gallium afin de pouvoir d'accélérer l'accès à de nouveaux matériaux pur et conforme notamment le sulfure de gallium.

1.1.5 Ligands choisis pour développer des nouveaux précurseurs ALD de gallium

La forte pollution du film GaS_x déposé par ALD,¹⁰ empêche son utilisation. Les précurseurs $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ et H_2S ont participé au succès du dépôt alors que d'autres sources de gallium tels que le triméthylgallium ou le gallium acétylacétonate étaient inactives vis-à-vis de H_2S .¹⁰ Des travaux du laboratoire reposant sur des calculs de DFT et des données expérimentales attribuent cette réactivité spécifique du complexe amino, à deux effets :

- « Crawling effects » : phénomène de déplacement des molécules en surface permettant une bonne saturation de cette dernière
- « Cooperative effects » : le caractère pontant du ligand amido lui permet d'être partagé entre deux centres métalliques gallium rendant plus stable l'intermédiaire ainsi formé.

Ainsi, des ligands azotés guanidates, amidates et triazénures ont été étudiés en vue de la synthèse de complexes de gallium associés et répondant aux critères des précurseurs ALD.

1.2 Les guanidates

L'attrait pour le ligand guanidate réside dans la large gamme commerciale de précurseurs de synthèse ainsi que par sa simplicité d'utilisation en complexation. Les propriétés stériques et électroniques sont facilement modifiables en changeant les substituants sur les atomes d'azote ou encore sur le carbone. Les deux combinés permettent d'accéder à un très grand nombre de structures.

Les guanidates sont connus pour améliorer la stabilité thermique des métaux auxquels ils sont coordonnés. De par sa nature bidentée, ce ligand riche en azote favoriserait la formation de complexe mononucléaire engendrant une volatilité accrue.⁵⁸

Ces ligands coordonnés à des lanthanides sont utilisées pour la catalyse de polymérisation d'alcène ainsi que comme précurseurs dans les dépôts par ALD et CVD.^{59,60}

1.2.1 Définitions et caractéristiques

La déprotonation d'une guanidine $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NR}]$ conduit à la formation du ligand guanidate. Ce nouveau ligand en forme de « Y » est σ donneur (deux ou quatre électrons partagés) possédant un atome de carbone hybridé sp^2 au centre et des groupements azotés à ses extrémités. Les premiers travaux datent des années 1970 avec la publication des premiers complexes guanidates de métaux de transition par Lappert et Wade. Il faudra attendre les années 1990 pour que la recherche sur les complexes guanidates s'intensifie.⁶¹

La notion controversée d'aromaticité « Y » est utilisée pour les guanidates et leurs dérivés bien qu'ils soient acycliques, afin de rendre compte de leur exceptionnelle stabilité chimique. La délocalisation d'électrons π sur ce squelette en « Y » est à la base de leurs propriétés physico chimiques.

Le ligand mono-anionique appelé « guanidinate (1-) » possède trois formes mésomères : les formes prédominantes A équivalentes à un dérivé hétéroallylique portant un substituant amino et la forme B portant un groupe iminium et devenant ainsi également π -donneur. La forme C est la représentation retenue pour tenir compte de la délocalisation de la charge (Figure 1-10).

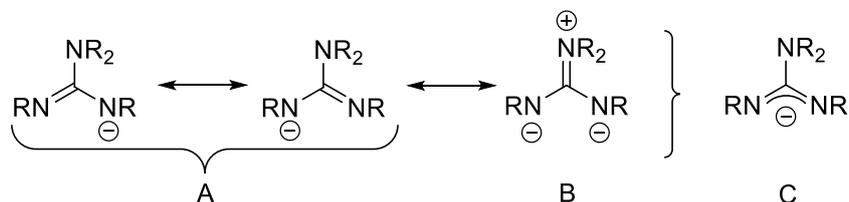


Figure 1-10: Formes de résonance du ligand anionique guanidinate (1-) A et B ainsi que sa représentation commune C (R = groupement alkyle)

La réactivité des guanidates trouve ses origines dans cette délocalisation électronique.⁶¹ Les contributions relatives de chaque mésomère peuvent en principe être déterminées en comparant les longueurs des liaisons C-NR et C-NR₂. La liaison C-NR₂ sera d'autant plus courte que les deux autres si la forme mésomère B est majoritaire.

Les liaisons C-NR et C-NR₂ peuvent être équivalentes comme pour le complexe au titane où une longueur moyenne de 1,34 Å a été notée indiquant une parfaite délocalisation des électrons au sein du système π . Dans le cas du complexe au platine contenant un ligand guanidate (2-), une différence de 0,1 Å a été observée entre les liaisons C-NR coordonnées et celles C-NR₂ (Figure 1-11).

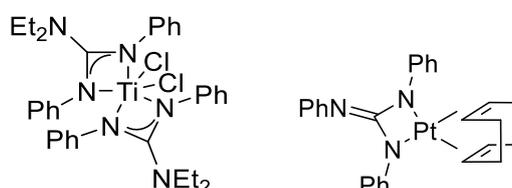


Figure 1-11: Deux complexes guanidates dont les longueurs des liaisons C-NPh et C-NEt₂ sont équivalentes dans le cas du complexe de titane et non-équivalentes dans le cas du platine, avec une liaison C=NPh plus courte⁶¹

Il existe les ligands guanidates di-anioniques appelés « guanidate (2-) » plus rares résultant de la déprotonation d'un ligand guanidate (1-). Ce ligand di-anionique ainsi que les guanidines ne seront pas davantage détaillés ici.⁶¹

L'utilisation du mot « guanidate » est associé au ligand mono-anionique dans la suite du chapitre.

1.2.2 Coordination des ligands mono anionique guanidate

La forte délocalisation possible des électrons au sein du système guanidate favorise sa coordination avec des métaux déficients en électrons. Ils sont très polyvalents et capables de se coordonner notamment aux alcalins,⁶² aux métaux de transition,⁶³ et aux lanthanides.⁶⁴

Les ligands guanidines peuvent se coordonner une ou plusieurs fois au centre métallique, un complexe possédant des ligands identiques est appelé homoleptique sinon hétéroleptique. Il existe principalement 3 types de coordination pour les ligands mono-anionique guanidines :

- Chélatant, le plus commun
- Pontant, conduisant à la formation de dimère
- Monodenté, peut-être une conséquence d'un encombrement stérique d'un substituant latéral

Les premiers complexes chélatants utilisant des guanidines ont été publiés par Bailey *et al.*⁶⁵

Les dimères $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ and $[(p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]_2$ en présence de 1,2,3-triphenylguanidine dans le toluène ont conduit aux complexes hétéroleptiques présentés en (Figure 1-12, a).

Le plus souvent, les ligands guanidines se coordinent par chélation comme un ligand amido-imino XL, c'est-à-dire un doublet non-liant d'un des atomes d'azote se lie au métal par donation de ce doublet (L) tandis que le second atome d'azote, forme une liaison ionique M-N (X). Des substituants différents peuvent être à l'origine d'une délocalisation non-équivalente des électrons sur le ligand (Figure 1-12, b).

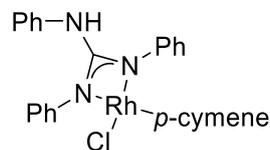
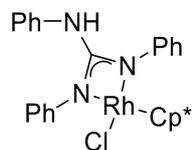
L'angle de chélation N–M–N est généralement de 64° lors d'une coordination par chélation du ligand guanidine.⁶³ La taille des substituants influence largement la coordination du ligand au métal. Un complexe d'indium possède ici, une coordination N,N-chélatant ou N,arène-chélatant suivant le substituant porté par le carbone endocyclique du ligand guanidine (Figure 1-12, c).⁶⁶

Les structures pontées sont relativement communes pour les complexes bimétalliques ayant une liaison métal-métal courte. Ces dimères entourés de trois ou quatre ligands guanidines sont appelés « paddlewheel » de formule générale $\text{M}_2(\text{guanidine})_4$.⁶¹ Ces composés utilisés en chimie supramoléculaire possèdent une tout autre réactivité et ne seront pas plus développés ici (Figure 1-12, d).

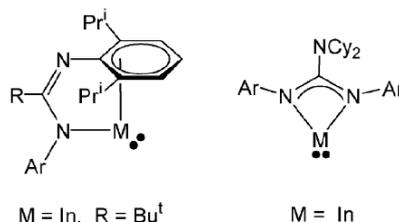
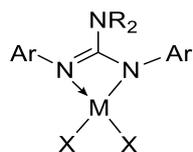
Des dimères lanthanides guanidines hybrides ont été synthétisés dans lesquels les ligands guanidines possèdent à la fois les caractères pontant et chélatant (Figure 1-12, e).

La préférence entre le mode chélatant et pontant du ligand guanidine est dictée par l'encombrement stérique des substituants latéraux et ceux sur le carbone endocyclique. Le mode de coordination chélatant est observé lorsque le substituant sur l'atome carbone central est encombré induisant une orientation convergente des paires libres des azotes.

La structure monodentée du ligand guanidine (coordiné une seule fois au métal) est rare (Figure 1-12, f). Ce type de coordination est souvent le résultat de ligand très encombré et permet à un deuxième complexe de se coordonner sur le même ligand guanidine.

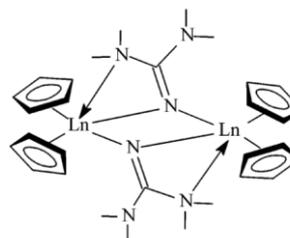
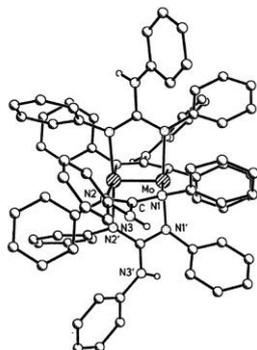


(a) Premiers complexes guanidates chélatant synthésisés par Bailey et al.⁶⁵ (Ph = phényle, Cp* = 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle, p-cymene : 4-isopropyltoluène)



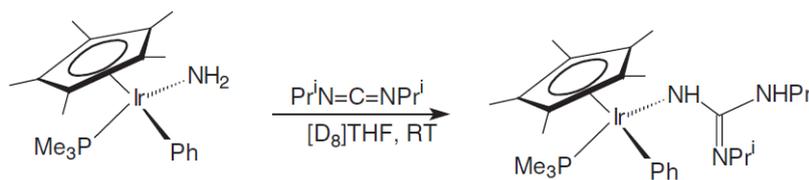
(b) Complexes guanidates du groupe 15 (M = P, As ou Sb; R = Cy ou iPr; Ar = 2,6-iPr-C₆H₃; X = Cl ou I). Les études cristallographiques de ces complexes ayant des groupements R identiques ont révélé des longueurs N-M et C-N différentes indiquant une coordination non-équivalente.⁶⁷

(c) Complexes guanidates d'indium présentant une coordination différente suivant la taille du substituant porté par le carbone endocyclique (Cy=cyclohexyl, Ar=C₆H₃Pr₂-2,6) [reproduction de la publication de Jin et al.⁶⁶]



(d) Structure cristallographique de [Mo₂{μ-η²-(NPh)₂CNHPh}₄] (reproduction de la revue Bailey et al.⁶¹)

(e) Dimères lanthanides (gadolinium et erbium) guanidates hybrides⁶⁸



(f) Exemple rare d'un complexe guanidate monodenté d'indium après une insertion d'un carbodiimide dans le complexe parent Cp*In(PMe₃)(Ph)(NH₂) (reproduction de la revue de Edelmann⁶³)

Figure 1-12: Exemples illustrant les coordination possibles des ligands guanidates

1.2.3 Synthèse des ligands guanidates et des complexes associés

1.2.3.1 Voies de synthèse générales des complexes guanidates

Il existe principalement trois méthodes de synthèse pour former des complexes guanidates (Figure 1-13) :

- Insertion d'un carbodiimide dans une liaison M-N déjà existante (1)
- Déprotonation d'une guanidine à l'aide d'un métal alkyl (2)
- Métathèse entre un halogénure de métal et un complexe guanidinate d'un métal alcalin (3)

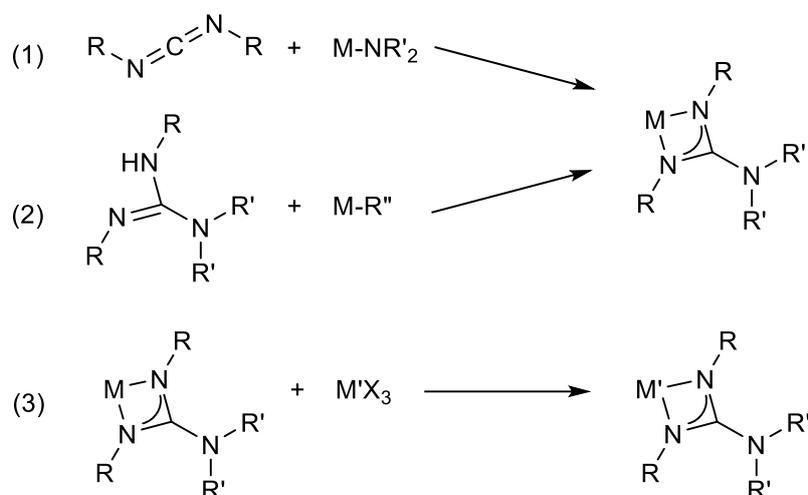


Figure 1-13: Différentes voies de synthèse du ligand guanidinate (R, R', R'' = groupements alkyles ou silyles, M, M' = métaux)

Les carbodiimides $R-N=C=N-R$ sont une classe de composés insaturés possédant des liaisons doubles « jumelles ». Ils sont facilement synthétisables ou accessibles commercialement.⁶⁹ La force motrice de la réaction d'insertion [Figure 1-13, (1)] est l'interaction forte entre le carbone central électrophile du carbodiimide et le groupement amido nucléophile. Le groupement amido devient le groupement exocyclique du ligand guanidinate.

Une guanidine peut subir une déprotonation [Figure 1-13, (2)] en utilisant un métal alkyl comme base. De plus, si R' est un hydrogène, une seconde déprotonation de ce dernier conduit à la formation d'un complexe guanidinate (2-).

La dernière méthode [Figure 1-13, (3)] consiste en une réaction de métathèse entre un halogénure de métal et un complexe guanidinate d'un métal alcalin souvent de lithium. Ce dernier est souvent préparé par les voies vues précédemment [Figure 1-13, (1) et (2)] avant de subir une transmetalation. L'addition des réactifs s'effectue lentement, à basse température et en solution diluée pour répondre à l'exothermicité de la réaction.^{15,70}

1.2.3.2 Les complexes de gallium-guanidinate

Il existe peu de complexes guanidinate de gallium dans la littérature. L'état d'oxydation du gallium est le plus souvent Ga(III).⁷¹ Il est néanmoins possible de trouver le gallium sous un état d'oxydation Ga(I) notamment pour des dimères.⁷² Les complexes guanidinate de gallium rapportés dans cette partie sont mononucléaires et chélatants.

Le traitement de l'iodure de gallium avec le complexe guanidinate de lithium conduit au complexe de gallium associé. Bien que le ligand guanidinate permette de stabiliser davantage Ga(I), celui-ci est obtenu pur avec 35% de rendement. Ce dernier est très sensible à l'air, stable jusqu'à 150 °C et possède une coordination par chélation du ligand guanidinate (Figure 1-14).⁷³

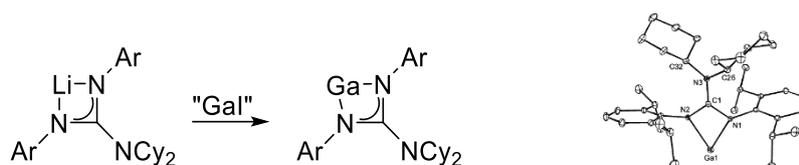


Figure 1-14: Voie de synthèse d'un complexe guanidinate de gallium (I) (Ar = C₆H₃iPr₂-2,6 ; Cy = cyclohexyl) et sa structure cristallographique reproduite de la publication Jones et al.⁷³

Un dimère est obtenu lors du traitement du complexe guanidinate de lithium Li(iPrNC(NiPr₂)NiPr) avec du iodure de gallium (Figure 1-15).⁷⁴

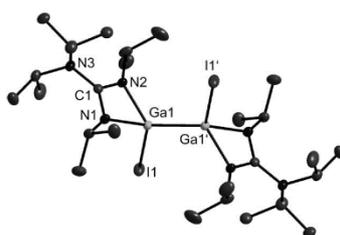


Figure 1-15: Structure cristallographique du dimère [(iPr₂N)C(NiPr)₂GaI]₂ (reproduite de la publication de Rudolf et al.⁷⁴)

L'addition oxydante de diiodine ou d'iodure de triméthylsilyle sur le complexe guanidinate de gallium (I) permettent d'accéder aux complexes hétéroleptiques présentés.⁶⁶ Le degré d'oxydation du gallium passe alors de 1 à 3. Suite à leurs purifications par recristallisation, des rendements de 26% et 62% ont été obtenus respectivement pour les complexes (a) et (b) (Figure 1-16).

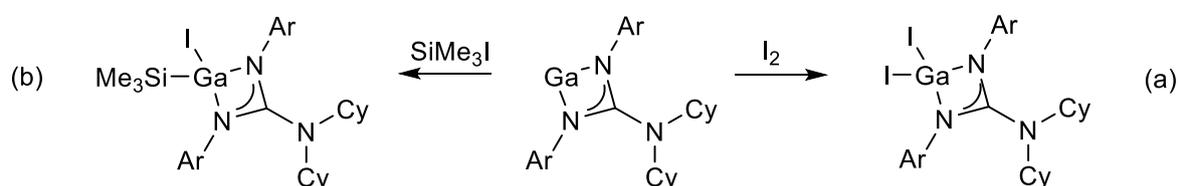


Figure 1-16: Synthèse de complexes guanidinate hétéroleptiques de gallium lourds⁶⁶ (Ar=C₆H₃iPr-2,6; Cy=cyclohexyl)

De plus, ce complexe de gallium (I) peut être considéré comme un analogue isoélectronique d'un ligand N-hétérocyclique carbène (NHC) et a pu être coordonné à de nombreux éléments notamment le platine (Figure 1-17).⁷⁵

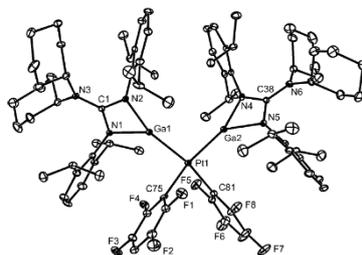


Figure 1-17: Structure cristallographique d'un complexe cis Pt-Ga suite à la réaction de 2 équivalents du complexe guanidinate de gallium (I) et cis-[Pt(Ar')₂(1,5-C₆H₁₀)] (Ar' = p-C₆HF₄, p-C₆(OMe)F₄ ou C₆H₂F₃-2,4,6) (reproduit de la publication de Moxey et al.⁷⁵)

Le groupe de Barry travaillant dans le domaine de l'ALD plus particulièrement sur le développement de précurseurs, a préparé une série de complexe guanidinate de gallium selon la méthode (1) [Figure 1-13, (1)]. Le dimère amide de gallium [Ga(NMe₂)₃]₂ réagit avec deux, quatre et six équivalents de diisopropylcarbodiimide (Figure 1-18). Ces complexes purifiés par cristallisation avec des rendements supérieurs à 80%, sont des cristaux incolores avec des points de fusion relativement faibles pour les complexes mono/bis-guanidinate (entre 45 et 70°C) et haut pour le tri-guanidinate (>140°C). L'angle de chélation N–Ga–N est 68° pour le complexe mono-guanidinate tandis qu'il est de 64° pour les deux autres.⁵⁸

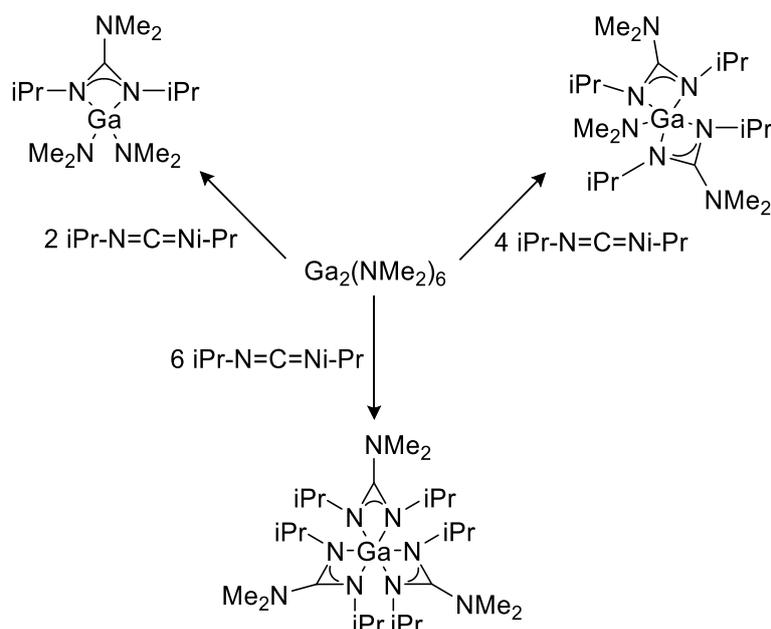


Figure 1-18: Complexes mono/bis/tris-guanidinate de gallium synthétisés par insertion d'un carbodiimide⁵⁸

Il est possible d'obtenir un complexe bis-guanidinate de gallium à partir du complexe tris-guanidinate et de trichlorure de gallium, avec un rendement de 87%. Le complexe tris-guanidinate de gallium subit un mécanisme d'échange de ligand. Le complexe homoleptique guanidinate de gallium est au préalable synthétisé selon la méthode (1) (Figure 1-19).⁷⁶

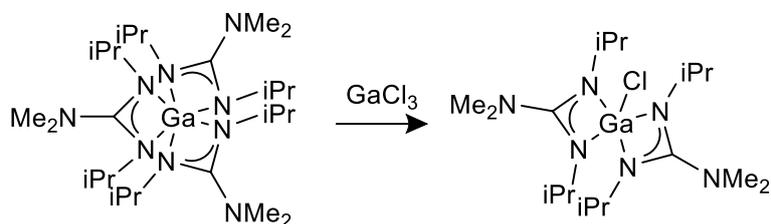


Figure 1-19: Complexe bis-guanidinate formé à partir du tris-guanidinate selon un mécanisme d'échange de ligand⁷⁶

Wright *et al.* s'intéressant à la synthèse inorganique et la chimie des matériaux, a synthétisé des complexes de gallium par métathèse [Figure 1-13, (3)], c'est-à-dire par transmetalation du métal lithium lié au ligand guanidinate par le trichlorure de gallium (Figure 1-20). Les produits ont été purifiés par recristallisation avec des rendements supérieurs à 35%. La stœchiométrie des réactifs n'est pas le seul paramètre à prendre en compte, l'ordre d'addition semble également important pour obtenir les produits désirés.⁷⁰

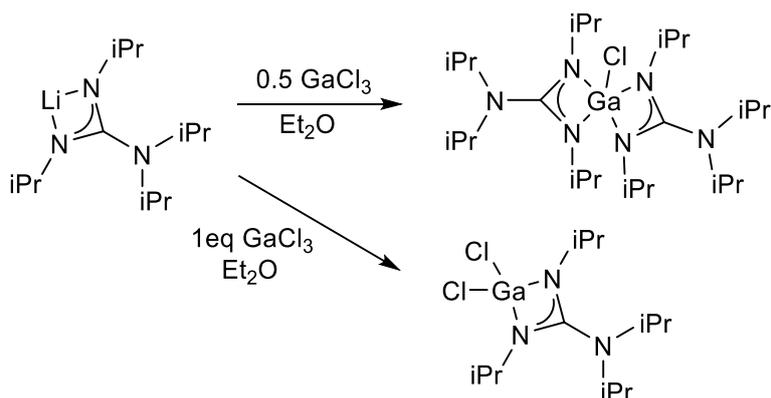


Figure 1-20: Complexes mono/bis-guanidates hétéroleptiques de gallium synthétisés par métathèse⁷⁰

1.2.4 Utilisations des complexes guanidinates en CVD et ALD

La robustesse thermique des complexes guanidinates est l'une des raisons du choix de ces complexes comme précurseurs. Ce paramètre est lié à la coordination des atomes N mais également par la nature des substituants. Des groupements alkyles branchés [par exemple le groupement tertbutyle (tBu = CH₃-C(CH₃)-CH₃)] augmente fortement l'encombrement stérique du complexe et donc la stabilité de celui-ci.⁶⁴

Barry *et al.* a publié de nombreuses revues sur des potentiels précurseurs ALD utilisant des ligands guanidinates mais également sur les dépôts effectués avec de tels complexes de titane, d'indium ou encore tantale.^{15,18} Le groupe de Devi. a également décrit huit nouveaux complexes guanidinates d'yttrium, de gadolinium et de dysprosium, qui pourraient être utilisés en ALD/CVD.⁷⁷ Ils ont été caractérisés structurellement par RMN et thermiquement par analyses thermogravimétriques avant des premiers dépôts par MOCVD de Gd₂O₃ et Dy₂O₃ sur silice.¹⁵

Ce sont principalement des oxydes métalliques qui ont été déposés par ALD utilisant des précurseurs guanidinates. En contrepartie, la vitesse de croissance de dépôt de la plupart des précurseurs guanidinates est très affectée comparée à celles pour des précurseurs plus réactifs. Les dépôts faits à partir de précurseurs guanidinates rapportent des taux d'impuretés dans le film, faibles (<3%) (Figure 1-21).

Guan, [(ⁱPrN)₂C(NMe₂)]; NR, not reported; TBD, to be determined

Target material	Substrate	First precursor	Second precursor	Deposition temperature [°C]	Growth rate [Å per cycle]	Impurities
TiO ₂	Si (100)/SiO ₂	Ti(NMe ₂) ₃ (guan)	H ₂ O	150–330	0.4–0.7	C: <5%; N: <4%
In ₂ O ₃	Si (100); Al (0001); glass	In(guan) ₃	H ₂ O	160–320	0.4–0.45	C: <2%
HfO ₂	Si (100)	Hf(NMe ₂) ₂ (guan) ₂	H ₂ O	100–300	1.0–1.2 at 100–225°C	C detected, % NR
Ta and TaN	NR	Ta(NEt ₂) ₄ [η ² - ⁱ PrNC(NEt ₂)NEt]	NH ₃	260	NR	NR
Gd ₂ O ₃	Si (100)	Gd(guan) ₃	H ₂ O	225	NR	NR
Gd ₂ O ₃	Si (100)	Gd(guan) ₃	H ₂ O	175–275	1.1	NR
Gd ₂ O ₃ Dy ₂ O ₃	Si (100)	Gd(guan) ₃ Dy(guan) ₃	H ₂ O	150–350	1.1 at 175–275°C; 1.0 at 200–275°C	C, N: <2%
Er ₂ O ₃	Si (100)	Er(guan) ₃	H ₂ O	150–350	1.1	None

Figure 1-21: Exemples de dépositions par ALD utilisant des précurseurs guanidinates (reproduction de la revue de Barry *et al.*¹⁵)

Des nitrures de lanthanides aux oxydes de métaux de transition en passant par des dépôts métalliques, une large variété de matériaux a été déposée par CVD. Des températures de déposition de 275 °C à 850 °C ont été nécessaires pour des dépositions sur des substrats différents avec des vitesses de croissances très diverses. Ces conditions dures conduisent à des vitesses de croissance élevées mais également à la pollution du film. Les impuretés de carbone provenant de la décomposition des ligands sont très communes et difficiles à enlever. Un traitement thermique sous gaz inerte peut être appliqué à défaut de détériorer les propriétés futures du matériau (Figure 1-22).¹⁵

Guan, [(ⁱPrN)₂C(NMe₂)]; ITO, indium tin oxide; NR, not reported; PCVD, pulsed CVD

Target material	Substrate	Precursor	Co-reagent	Deposition temperature [°C]	Growth rate [nm min ⁻¹]	Impurities
TiO ₂	Si (100); ITO-coated glass	Ti(NMe ₂) ₃ (guan)	O ₂	400–700	180 at 600°C	C: <6 %
Cu ⁰	Optical fibre	[Cu(guan)] ₂	None	200	1.52 nm per cycle (PCVD)	NR
ZrO ₂	Al-back contact c-Si	Zr(NEtMe) ₂ (guan) ₂	O ₂	500–600	8.74	NR
ZrO ₂	Glass	Zr(CpMe)(η ¹ -guan) ₂ Cl	Air	500–600	NR	5–18 %
In ₂ O ₃	Si (100) Glass	In(guan) ₃	Air	275–350	43	In ⁰ : <2 %
HfO ₂	Si (100)	Hf(η ² -guan) ₂ Cl ₂ , Hf(η ² -guan) ₂ Me ₂	O ₂	300–700	NR; 7.3 at 700°C	None
HfO ₂	Si(100) and SiO ₂	Hf[(NR')(NR')CNMe ₂] _x (NR ₂) _{4-x} , Hf[(NR')(NR')CNEt ₂] _x (NR ₂) _{4-x} , R = Me, Et; R' ≠ R' = Et, ⁱ Pr, ^t Bu; x = 1, 2	O ₂	350–580	NR	NR
Sc ₂ O ₃ Er ₂ O ₃ Y ₂ O ₃	Si (100)	Ln ^{III} (guan) ₃	O ₂	350–700	9.1; NR; 11.1	C: ~3 %; N: ~1 %
HfGdO _x HfDyO _x	Si (100)	Hf(NMe ₂) ₂ (guan) ₂ Ln ^{III} (guan) ₃	O ₂	300–700	30 at 700°C	Negligible
Gd ₂ O ₃ Dy ₂ O ₃	Si (100); Al ₂ O ₃ (0001)	Ln ^{III} (guan) ₃	O ₂	300–700	Si: 15.3 at 600°C; Si: 12.2 at 600°C	C, N: <3 %
Gd ₂ O ₃ GdN	Si (100); Al ₂ O ₃ (0001); glass	Gd(guan) ₃	O ₂ ; None	300–700; 550–850	Si: 3.7 at 300°C; Al ₂ O ₃ : 16.6 at 600°C	C: 3.29 %; N: 3.78 %
GdN	Al ₂ O ₃	Gd(guan) ₃	None	650–850	30	Low O
GdN DyN	Si (100)	Ln ^{III} (guan) ₃	None; NH ₃	650–850	8 at 850°C; 16 at 850°C with NH ₃	Complicated

Figure 1-22: Exemples de dépositions par CVD utilisant précurseurs guanidines (reproduction de la revue de Barry et al.¹⁵)

Aucun dépôt par ALD ou CVD utilisant un précurseur guanidinate de gallium n'a été publié à ce jour. De plus, aucun matériau soufre n'a été déposé par ces méthodes en utilisant un précurseur guanidinate.

1.3 Les ligands amidinates

1.3.1 Définitions et caractéristiques

Les ligands amidinates sont des anions de formule brute $[R'NCRNR']^-$ et correspondent à la déprotonation d'une amidine. Il possède une seule forme mésomère (a) contrairement à son homologue guanidinate. Ils seront principalement représentés selon la structure (b) avec une délocalisation de la charge sur le squelette NCN (Figure 1-23).

La synthèse de la première amidine remonte à 1973, la N,N,N'-tris(triméthylsilyl)benzamidine $\text{PhC}(=\text{NSiMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (c) par Sanger *et al.*, résultant de la réaction du benzonitrile avec $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ suivi d'un traitement avec du chlorotriméthylsilane (Figure 1-23).⁷⁸ Depuis 1994, de nombreux ligands amidinates ont été développés introduisant des groupements chiraux ou non, cycliques ou non, ou encore silylés. Il existe des complexes amidinates avec de nombreux éléments du tableau périodique, des métaux de transition⁷⁹ aux lanthanides⁶⁴ en passant par les groupes principaux.⁶³ Les complexes avec des amidines ne seront pas étudiés ici. Le groupe Coles *et al.* a analysé le potentiel de la chimie de coordination des complexes amidines.⁸⁰

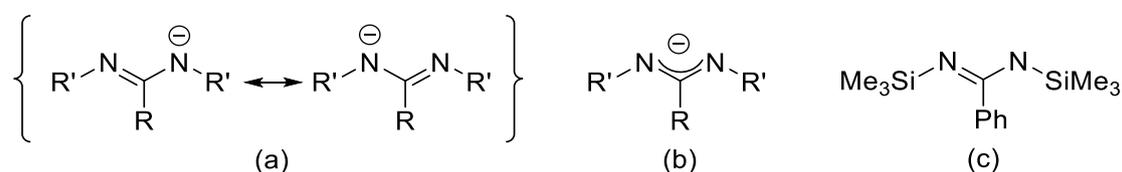


Figure 1-23: (a) Formes mésomères du ligand amidinate ($R = \text{H}$, alkyl, aryle ; $R' = \text{H}$, alkyle, cycloalkyle, aryle, triméthylsilyle) ; (b) Représentation du ligand amidinate avec une charge délocalisée ; (c) Première amidine synthétisée par le groupe de Sanger *et al.*⁷⁸

D'un point de vue orbitalaire, celui-ci se comporte comme un donneur d'électrons de deux ou quatre électrons selon la nature du carbone endocyclique. (Figure 1-24). A la différence du ligand anionique allylique, les paires d'électrons libres des azotes se situent principalement sur deux orbitales moléculaires n^+ et n^- non présentes sur le fragment allylique anionique et augmente ainsi les coordinations possibles du ligand amidinate comparées à celles du ligand allylique.

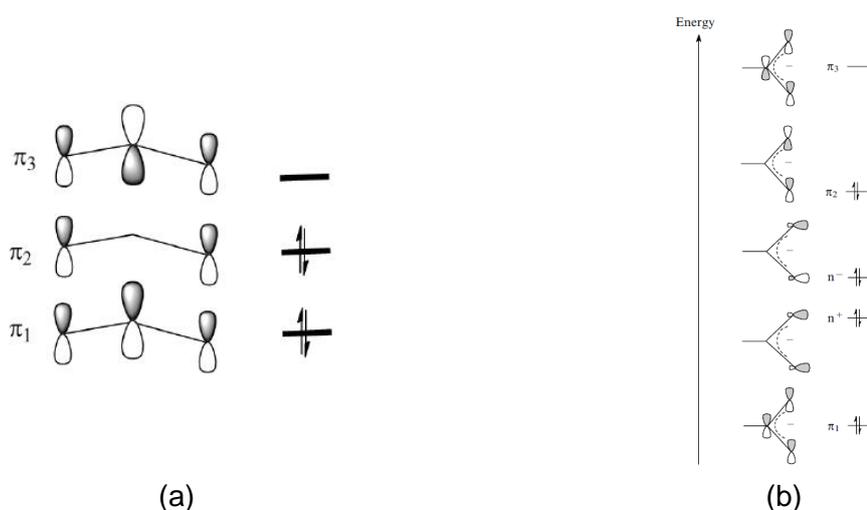


Figure 1-24: Diagrammes d'orbitales moléculaires des anions (a) allylique et (b) amidinate (reproduction de la publication de Kissounko *et al.*⁷⁹)

Tout comme le ligand guanidinate, le ligand amidinate possède deux avantages principaux ; son accessibilité, directement par réaction entre produits commerciaux ou par synthèse et sa simplicité de modification, notamment des propriétés stériques et électroniques selon ses substituants.

Le développement de ces ligands fait suite aux complexes métallocènes possédant deux ligands cyclopentadienyles et à leurs succès en catalyse.⁸¹ Les complexes amidinates ont été utilisés également en catalyse pour la polymérisation d'alcène et pour la déposition en phase vapeur de film nitrure notamment.⁶⁴

1.3.2 Coordination des ligands amidinates

L'angle de torsion M–N–C–N généralement non plat, est compris entre 5 et 45° pour les complexes amidinates des métaux de transition ou des groupes principaux. La somme des angles formés par les liaisons autour d'un atome d'azote du ligand amidinate est un autre paramètre important pour qualifier la planéité de celui-ci. Il est communément appelé degré de pyramidalisation et compris entre 335 et 360°. Une somme de 360° indique une configuration trigonale plane autour de l'azote et implique un angle plat pour l'enchaînement non-linéaire M–N–C–N. Une diminution de ce dernier peut être due à des effets stériques introduits par les substituants R₁, R₂ et R₃ du ligand amidinate (Figure 1-25).⁷⁹

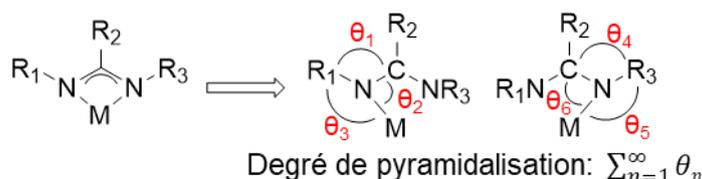


Figure 1-25: Calcul du degré de pyramidalisation des azotes sur un ligand amidinate

Le ligand amidinate peut se coordonner théoriquement à un centre métallique selon huit modes de coordination différents (Figure 1-26). Il possède une chimie de coordination proche de son homologue guanidinate.

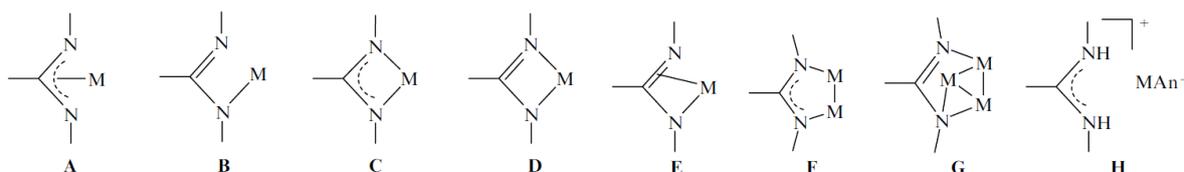


Figure 1-26: Reproduction des huit types de coordination du ligand amidinate tirée de la revue de Kissounko et al.⁷⁹ (M = métal; An = anion)

Le mode **A** correspond à la coordination des doublets non-liant des azotes et du système π (six électrons partagés) tandis que le type **E** correspond à la coordination d'un doublet libre d'un azote et de la double liaison (système π). Les modes de coordination **A** et **E** sont les seuls faisant intervenir le système π du ligand amidinate. La structure cristallographique d'un complexe amidinate de ruthénium montre une liaison amidinate-métal C–Ru courte. Ainsi, la structure est dite « pliée » et le système π participe à la coordination du ligand se comportant comme un donneur de six électrons. Néanmoins, cette espèce n'est pas détectée en RMN ¹H (Figure 1-27, a).⁸²

La structure monodentée **B** (coordinée une seule fois au métal) du ligand mono-anionique est rare. Ce type de coordination est souvent le résultat de ligand très encombré (Figure 1-27, b).⁸³

La coordination de type **C**, appelée chélatant est la plus répandue et correspond à la coordination des deux azotes avec une délocalisation de la charge sur le squelette NCN (Figure 1-27, c). Ce type de coordination est observé pour les groupes principaux et les métaux de transitions notamment. Les dérivés alcalins et alcalinoterreux forment des structures cristallines chélatantes dimériques.⁷⁹ Ce complexe bis-amidinate d'aluminium possède des degrés de pyramidalisation compris entre 353,21 et 359,87° indiquant un angle de torsion Al1–N1(N3)–C7(C27)–N2(N4) plat.

Certains complexes amidinates monomériques possèdent une coordination chélatante contrainte du fait d'une coordination additionnelle de l'un des substituants latéraux de l'amidinate. Le ligand amidinate est alors tridenté (Figure 1-27, d).⁸⁴

A l'opposé, en cas d'une coordination chélatante dissymétrique **D**, des différences de liaison sur le fragment NCN sont observées impliquant une non-délocalisation de la charge. Dans le cas du complexe de tantale, l'analyse par DRX a révélé des différences de longueurs de liaison Ta–N de 0,2 Å. De plus, les angles N–C–N sont de 109,4(16)° et 105,4(20)° avec un degré de pyramidalisation moyen de 347° (Figure 1-27, e).⁷⁹

Les structures de type **F**, appelé pontées (coordinées à deux centres métalliques) sont relativement communes pour les complexes bimétalliques ayant une liaison métal–métal. Le ligand amidinate est lié au mercure par l'atome d'azote N(2) et au platine par N(1). La distance Pt–Hg est de 2,8331(7) Å tandis que les liaisons Pt–N(1) et Hg–N(2) sont respectivement de 2,155(9) et 2,16(1) Å (Figure 1-27, f).⁷⁹

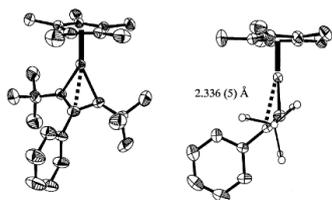
La préférence entre le mode chélatant et pontant, liée à l'orientation des paires d'électrons libres sur les azotes, est dictée par l'encombrement stérique des substituants sur N–C–N. Le mode de coordination chélatant est observé lorsque le substituant sur l'atome carbone endocyclique est encombré induisant une orientation convergente des paires libres des azotes. Comme les guanidates, l'angle N–M–N est généralement de 64° si coordination par chélation.⁸³ A l'inverse, dans le mode de coordination pontant, le substituant exocyclique est plus petit et les paires d'électrons libres sur les azotes sont parallèles (Figure 1-27, g).

Il existe des complexes bimétalliques possédant plusieurs ligands amidinates se coordonnant de manière pontante et chélatante (Figure 1-27, h).⁷⁹

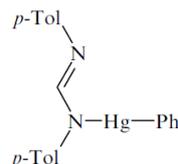
L'angle N–C–N du ligand, régi par les répulsions stériques et électroniques des substituants, dépend également du numéro atomique du métal complexé d'après des calculs quantiques basés sur la méthode de Hückel étendue réalisées sur des complexes amidinates du groupe 14 (angle N–C–N pour Si = 106,2° tandis que pour Pb, 113,9°). L'angle est d'autant plus petit que le ligand est coordonné à un métal léger.⁷⁹

La structure de type **G** a été trouvée seulement pour des complexes sous forme de clusters. Le ligand amidinate dans le complexe d'osmium suivant est un donneur de 5 électrons (Figure 1-27, i).⁷⁹

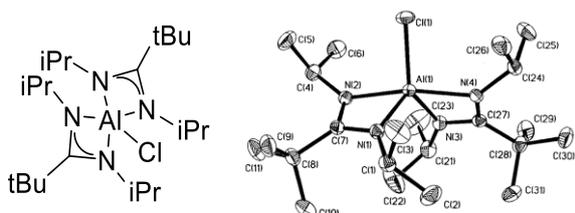
Enfin, la structure **H** est la plus rare. Le ligand amidinate protoné (cation) interagit avec un anion organométallique comme un contre-ion. Il n'y a donc pas de liaison entre le métal et le ligand amidinate (Figure 1-27, j).⁷⁹



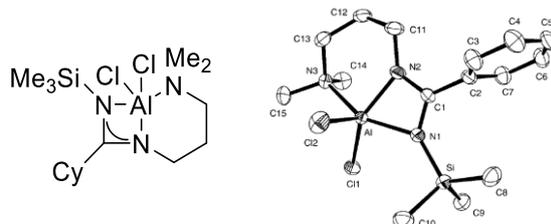
(a) Structure cristallographique dite "pliée" de $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta\text{-amidinate})$ suite à une coordination à 6 électrons du ligand amidinate (reproduit de la publication Ngashima et al.⁸²)



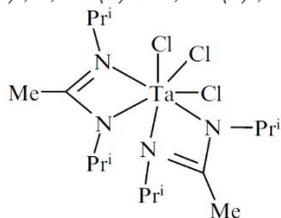
(b) Complexe amidinate monodenté de mercure ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-Tol} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$) (reproduit de la revue de Kissounko et al.⁷⁹)



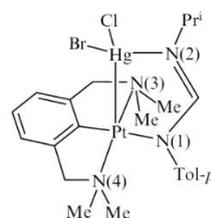
(c) Structure cristallographique d'un complexe bis-amidinate chélatant d'aluminium tirée de la publication de Coles et al.⁸⁵
Les liaisons C–N du squelette amidinate sont égales à 1,349(2) ; 1,338(2) et 1,345(2) ; 1,339(2) Å



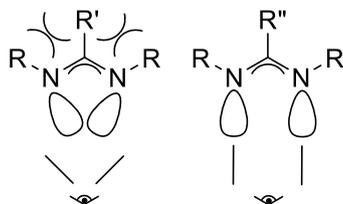
(d) Structure cristallographique d'un complexe amidinate tridenté d'aluminium tirée de la publication de Lappert et al.⁸⁴
($\sum\theta_{N1} = 359,96^\circ$ et $\sum\theta_{N2} = 355,74^\circ$)



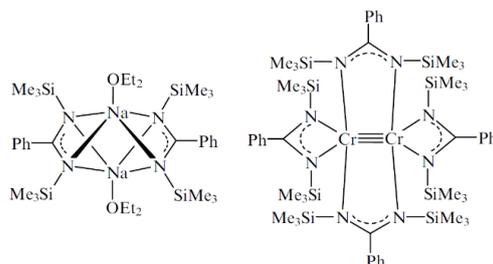
(e) Complexe hétéroleptique bis-amidinate de tantale. Les longueurs de liaisons Ta–N sont 2,098(14) ; 2,196(16) et 2,058(15) ; 2,180(20) Å ($\text{Pr}^i = \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$) (reproduit de la revue de Kissounko et al.⁷⁹)



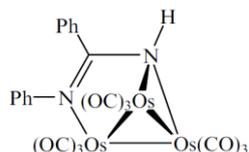
(f) Complexe bimétallique de platine et de mercure. Le ligand amidinate possède une coordination pontante (reproduit de la revue Kissounko et al.⁷⁹)



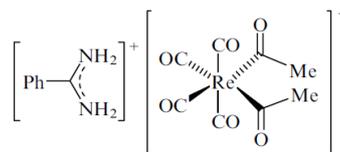
(g) Convergence des paires d'électrons libres des azotes (R' plus encombré que R) induisant une coordination par chélation et leur parallélisme dans le cas où le groupement R'' est moins encombré que les groupements R (R , R' et $\text{R}'' = \text{alkyles}$)



(h) Complexes bimétalliques amidinates de sodium et de chrome dont les ligands amidinates possèdent des coordinations pontantes et chélatantes (reproduit de la revue de Kissounko et al.⁷⁹)



(i) Cluster d'osmium tiré de la revue Kissounko et al.⁷⁹



(j) Complexe de rhénium (groupe 7, métal de transition) stabilisé par un ligand amidinate protoné (reproduit de la revue de Kissounko et al.⁷⁹)

Figure 1-27: Exemples illustrant les coordinations possibles des ligands amidinates

1.3.3 Voies de synthèse des complexes amidinates et leurs complexes gallium respectifs

1.3.3.1 Voies de synthèses générales des complexes amidinates

Il existe quatre voies principales de synthèse pour obtenir des complexes amidinates (Figure 1-28):

- (i) insertion d'un groupe alkyle d'un composé organométallique ($M-R'$) dans la liaison C–N d'un carbodiimide.
- (ii) déprotonation d'une amidine par une base. Cette technique est principalement utilisée pour synthèse de complexes amidinates alcalins ou alcalinoterreux ainsi que des métaux de transition du groupe 3, 4 et 5.⁷⁹
- (iii) transmetallation d'un complexe amidinate de métal M avec un halogénure de métal M' .
- (iv) réaction d'un carbonitrile avec un métal amide disubstitué.

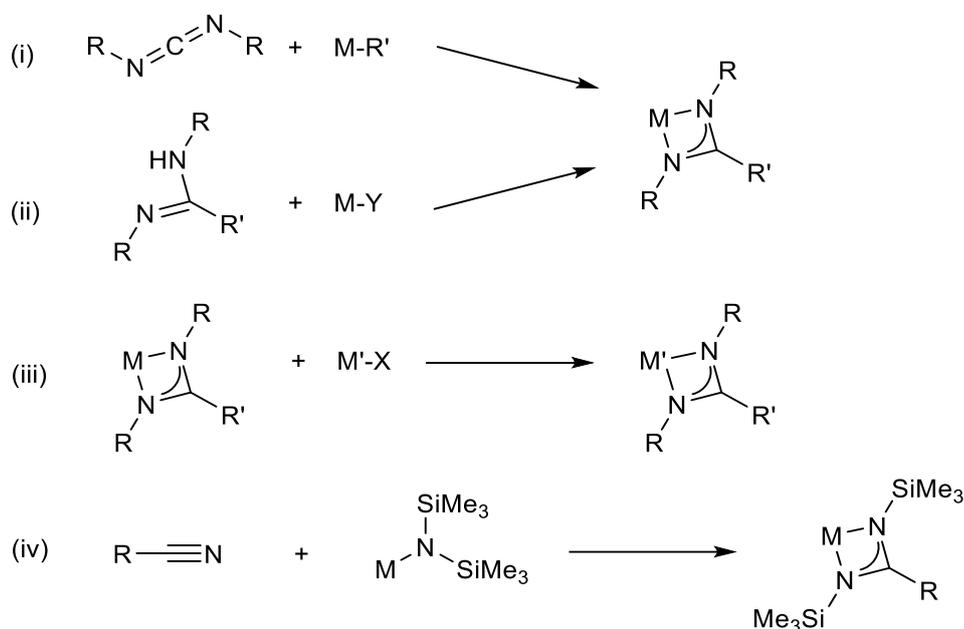


Figure 1-28: Voies de synthèse générales des complexes amidinates (M, M' = métaux; R = alkyle; R' = alkyle, aromatique; Y = alkyle, NMe_2 ; X = halogène)

Les ligands amidinates sont capables de se complexer avec la plupart des métaux du tableau périodique.⁸⁶

1.3.3.2 Les complexes de gallium-amidinate

Différents types de complexes de gallium peuvent être obtenus selon les voies de synthèses générales présentées précédemment. Il existe des complexes amidinates de gallium cationiques stabilisés par des composés borés.⁸⁷ Les complexes cationiques du groupe 13 sont notamment étudiés pour leurs acidités de Lewis et la labilité de leurs ligands comparés à leurs homologues neutres. De telles propriétés permettent de synthétiser des catalyseurs d'autant plus efficaces.⁸⁷ Des complexes amidinates cationiques de gallium jouant un rôle de ligand envers des métaux de transition notamment le fer, ont ainsi été synthétisés (Figure 1-29).⁸⁸

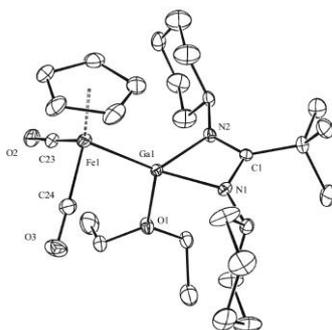


Figure 1-29: Complexe amidinate bimétallique cationique de gallium (III) et de fer (II)⁸⁸
($\sum\theta_{N1} = 359,9^\circ$ et $\sum\theta_{N2} = 359,7^\circ$)

Seuls les complexes amidinates neutres sont présentés ici. La plupart de ces complexes possède une coordination par chélation.

1.3.3.2.1 Insertion d'un carbodiimide (méthode i)

En 1988, la publication d'Ergezinger *et al.* décrit la synthèse de l'un des premiers complexes amidinates de gallium chlorés par réaction d'une amidine lourde avec du trichlorure de gallium (Figure 1-30).⁸⁹

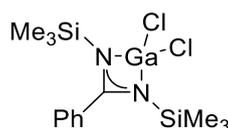


Figure 1-30: Complexe amidinate de gallium chlorés par réaction d'une amidine avec GaCl_3 ⁸⁹

Le carbodiimide $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ en présence de l'hydruide de gallium lithium LiGaH_4 conduit à la formation du complexe tris-amidinate de gallium correspondant. La solution LiGaH_4 ajoutée à froid, la solution est agitée sur la nuit à 80°C et finalement purifiée par cristallisation avec un faible rendement de 12%. Ce complexe a été développé pour synthétiser des céramiques du groupe 13 composés d'éléments légers tels que le carbone et l'azote (Figure 1-31).⁹⁰

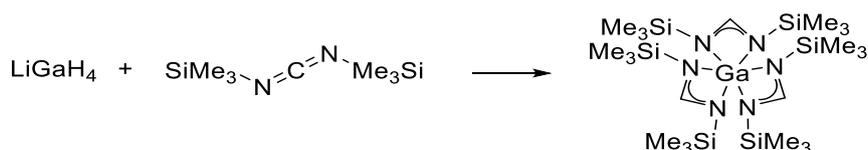
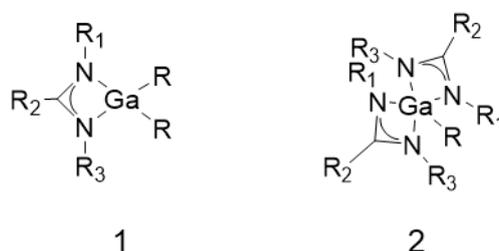


Figure 1-31: Voie de synthèse d'un complexe amidinate de gallium à partir d'un carbodiimide⁹⁰

1.3.3.2.2 Déprotonation d'une amidine avec un trialkyle de gallium (méthode ii)

Barker *et al.* a publié en 1996 dix-sept complexes de gallium par réaction de trialkyle de gallium avec un ou plusieurs équivalents d'amidine dans l'hexane ou le toluène. Le trimethylgallium est connu pour être pyrophorique et par conséquent doit être manipulé sous atmosphère inerte et possède un point d'ébullition en dessous de 100 °C, le rendant particulièrement volatile. Ce dernier est donc distillé sous vide sur l'amidine solubilisée dans le toluène puis agité pendant 2h avant purification par recristallisation ou sublimation (Tableau 1-4).⁹¹

Les complexes bis-amidinate obtenus nécessitent d'être chauffés pour coordiner deux ligands amidinate au gallium et sont moins sensibles à l'air que leurs homologues mono-amidinate. Ils sont également stables à la dismutation, c'est-à-dire, ne réagissent pas sur eux même, propriété inhérente pour un précurseur en ALD.⁹¹ Ces complexes amidinate de gallium particulièrement volatiles, résultent de l'intérêt de développer des matériaux du groupe 13.



Type de complexe	R ₁ =R ₃	R ₂	R	Rendements (%)	Référence
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Me	79	91
1	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Me	78	91
1	4-Me-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Me	74	91
1	C ₆ H ₅	Me	Me	71	91
1	4-F-C ₆ H ₄	Me	Me	89	91
1	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	Me	63	91
1	4-Me-C ₆ H ₄	Me	Me	88	91
1	C ₆ H ₁₁	Me	Me	72	91
1	H	Me	Me	57	91
1	H	C ₆ H ₅	Me	58	91
1	C ₆ H ₅	H	Me	75	91
1	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	Me	74	91
1	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Me	85	91
1	H	tBu	Me	70	91
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Et	68	91
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Me	68	91
2	C ₆ H ₅	Me	Et	65	91
1	H	2,6-iPr-C ₆ H ₃	Me	85	92

Tableau 1-4: Série de complexes amidinate de gallium alkylés par réaction d'une amidine avec un trialkyle de gallium

Les analyses par SM ont révélé que les complexes mono-amidates de gallium méthylés étaient sous forme de monomère ou de dimère en phase gazeuse. La réaction du triméthyle de gallium avec l'amidine MeNCHNMe a conduit à un dimère avec une coordination pontante.⁹³ Les substituants sur l'amidinate ainsi formé influent sur la structure du complexe conduisant un monomère avec une coordination par chélation ou un dimère par coordination pontante (Figure 1-32).⁹¹

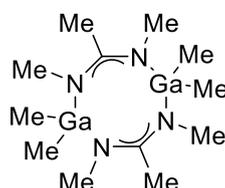


Figure 1-32: Complexe amidinate de gallium méthylés sous forme de dimère⁹³

1.3.3.2.3 Transmétallation d'un amidinate de lithium par le trichlorure de gallium (méthode iii)

Deux des premiers complexes amidates de gallium ont été synthétisés par la méthode (iii) en 1991 par le groupe de Trapp *et al.* (Figure 1-33, a).⁹³

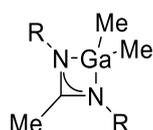
Dagorne *et al.* a synthétisé trois complexes amidates de gallium chlorés encombrés stériquement selon la méthode (iii) présentée précédemment, et ont été recristallisés avec de bons rendements. La solution trichlorure de gallium-Et₂O est ajoutée à froid sur celle du complexe amidinate de lithium. Les structures cristallines ont révélé l'influence de l'encombrement stérique des groupements latéraux et exocyclique sur les angles du complexe. Les rendements sont aux alentours de 60% pour les complexes avec R = C₆H₅, iPr tandis que pour le dernier (tBu), celui-ci tombe à 17%. L'étude cristallographique montre des ligands amidates chélatants et semble expliquer ce faible rendement, du fait des contraintes géométriques de la structure cristallographique. L'angle R-N-Ga est plus petit de 6° que les autres complexes (Figure 1-33, b).⁹⁴

Des degrés de pyramidalisation de 357,5 et 359,8° ont été relevés pour (CyNCtBuNCy)GaCl₂, et 359,6° pour (tBuNCtBuNtBu)GaCl₂ indiquant des ligands amidates chélatants plats. L'utilisation de ces ligands fortement encombrés permet d'accéder à un précurseur pour synthétiser un complexe monomère cationique de gallium potentiellement actif en catalyse.⁹⁴

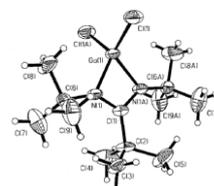
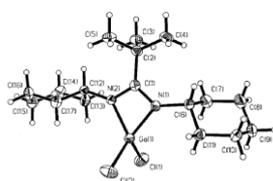
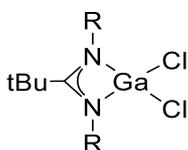
De la même manière, Pallister *et al.* a synthétisé un complexe amidinate de gallium chlorés avec un groupement exocyclique moins encombré et un rendement de recristallisation de 80%, dans le but s'intéresser à leur réactivité en surface lors de déposition en phase vapeur (Figure 1-33, c).⁹⁵

Le groupe de Barry a synthétisé un complexe homoleptique tris-amidinate de gallium en utilisant trois équivalents du complexe amidinate de lithium associé pour un équivalent de trichlorure de gallium dans un mélange Et₂O-hexane. La solution amidinate de lithium-Et₂O est ajoutée lentement à température ambiante sur la solution trichlorure de gallium-Et₂O. Le produit est purifié par recristallisation avec 89% de rendement. Ce dernier a été synthétisé notamment pour étudier les mécanismes d'échange de ligand, expérimentalement et par DFT (Figure 1-33, d).⁷⁶

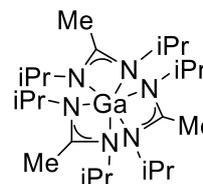
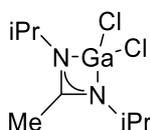
Un complexe formamidinate (H comme groupement exocyclique) de lithium très encombré a réagi avec de l'iodure de gallium pour former de manière équimolaire les complexes Ga(II) et Ga(III). L'intermédiaire réactif « Gal » utilisé dans leur synthèse, est formé à partir de gallium métallique et d'un halogénure soumis à un bain à ultrason.⁹⁶ La structure cristallographique du complexe Ga(II) est constituée de quatre cycles plats avec des ligands amidinates chélatants. Les complexes ainsi formés sont thermiquement résistants pour d'éventuelles applications en déposition en phase vapeur ou en catalyse. C'est l'un des seuls complexes de gallium(II) publiés (Figure 1-33, e).⁹⁷



(a) Premiers complexes amidinates de gallium synthétisé par transmétallation ($R = SiMe_3, iPr$)⁹³

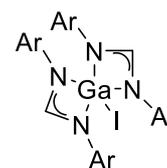
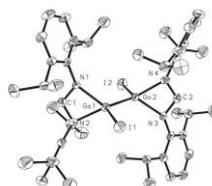
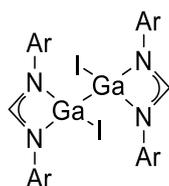


(b) Complexes amidinate chlorure de gallium encombré ($R = iPr, C_6H_5, tBu$) et leurs structures cristallines respectives⁹⁴



(c) Complexe amidinate de gallium chloré plus léger⁹⁵

(d) Complexe homoleptique tris-amidinate de gallium⁷⁶



(e) Dimère amidinate de Ga(II), sa structure cristallographique et un monomère bis-amidinate de Ga(III)⁹⁷
($Ar = 2,6\text{-isopropylphényl}, Ga1-Ga2 = 2,4304(10) \text{ \AA}$)

Figure 1-33: Complexes amidinates de gallium présent dans la littérature

1.3.3.2.4 Modification de complexes amidinates de gallium : perte de ligand et échange de ligand

Barker *et al.* ayant synthétisé des complexes de gallium par réaction d'une amidine avec le triméthylgallium, il a également synthétisé deux complexes homoleptiques amidinates à partir du complexe hétéroleptique bis-amidinate de gallium méthylé correspondant. Le complexe est placé dans un tube scellé est chauffé à 200°C pour conduire à un solide jaunâtre recristallisé avec un rendement de 65%. Ce dernier s'hydrolyse très lentement à l'air contrairement à ses homologues mono et bis-amidinates (Figure 1-34).⁹¹

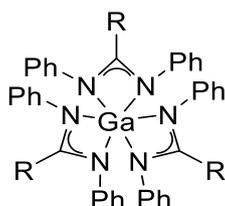


Figure 1-34: Complexes homoleptiques tris-amidinates de gallium ($R = Ph, Me$)⁹¹

A l'inverse, le groupe Barry a synthétisé un complexe bis-amidinate de gallium à partir de son homologue tris-amidinate. L'ajout de trichlorure de gallium à ce dernier conduit à l'échange d'un ligand amidinate par un ligand chlore. Il possède un degré de pyramidalisation moyen de 357,3° indiquant une géométrie planaire des ligands amidinates (Figure 1-35).⁷⁶

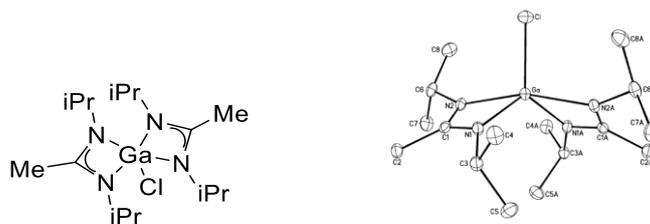
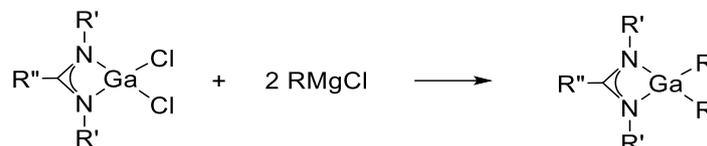


Figure 1-35: Complexe bis-amidinate de gallium chloré synthétisé à partir de son homologue tris-amidinate et sa structure cristallographique correspondante⁷⁶

Enfin, Dagorne *et al.* a synthétisé une série de complexes amidinates de gallium alkylés à partir de leurs homologues chlorés par ajout d'un organomagnésien. Tout comme leurs homologues chlorés, ces derniers sont développés comme précurseurs d'espèces cationiques. De même le groupe de Pallister *et al.* a synthétisé le complexe amidinate de gallium méthylé avec un groupement méthyl comme substituant exocyclique. Les ligands alkyles influent sur les propriétés physiques des complexes, seuls les complexes amidinates de gallium méthylés sont des solides tandis que les autres sont des huiles (Tableau 1-5).^{94,95}



R'	R''	R	Rendements (%)	Références
iPr	tBu	Me	51	94
C ₆ H ₅	tBu	Me	53	94
tBu	tBu	Me	45	94
iPr	tBu	CH ₂ Ph	51	94
C ₆ H ₅	tBu	CH ₂ Ph	70	94
tBu	tBu	CH ₂ Ph		94
iPr	tBu	Et	58	94
iPr	Me	Et	96	95

Tableau 1-5: Série de complexes amidinates de gallium alkylés avec leur rendement

Les complexes amidinates de gallium ici présentés, ont été synthétisés avec de bons rendements, semblent sensibles à l'air et possèdent principalement une coordination du ligand amidinate par chélation. Il est possible d'insérer plusieurs ligands amidinates dans la sphère de coordination du gallium mais également d'échanger les ligands chlorures et ainsi moduler les propriétés électroniques et stériques des complexes amidinates de gallium ainsi formés.

1.3.4 Potentiel et utilisation des complexes amidinates en CVD et ALD

Le groupe de Gordon *et al.* fut l'un des premiers à s'intéresser aux précurseurs amidinates pour les procédés de déposition par ALD/CVD. Ces derniers possèdent une stabilité thermique et une volatilité qui permettent leur utilisation pour obtenir des matériaux dans des conditions plus douces ou non-accessibles par rapport aux précurseurs classiques. Ainsi, plusieurs d'entre eux ont été utilisés pour déposer des matériaux métalliques ou des oxydes à partir de métaux de transition notamment (Tableau 1-6 et Tableau 1-7).⁹⁸

Table 1 Properties of volatile metal acetamidinates, $[M(RNC(CH_3)NR)_2]_y$.

Metal (M)	Alkyl group (R)	Oxidation state, x	Oligomerization degree, y	Yield (%)	Colour	Melting point (°C)	Vapour pressure (°C; Torr)
Mn	<i>t</i> -Butyl	2	1	80	Yellow	100	55; 0.06
Fe	<i>t</i> -Butyl	2	1	77	White	107	55; 0.06
Co	Isopropyl	2	1	77	Green	84	40; 0.05
Ni	Isopropyl	2	1	70	Brown	69	35; 0.07
Cu	Isopropyl	1	2	83	White	147	70; 0.05
Ag	Isopropyl	1	2 and 3	90	White	95	80; 0.04
La	Isopropyl	3	1	77	White	–	80; 0.04

The degree of oligomerization is based either on an X-ray determination of the crystal structure or on the melting point depression of a solution in *p*-xylene. The yield is the percentage of the metal atoms in the starting metal halide that remain in the purified compound. The vapour pressure is based on the conditions required for sublimation.

Tableau 1-6: Propriétés de précurseurs amidinates pour ALD (reproduit de la publication de Gordon *et al.*⁹⁸)

Table 2 Conditions for ALD of metals and metal oxides using the precursors described in Table 1.

Film	Precursor temperature (°C)	Deposition temperature (°C)	Growth rate (Å per cycle)	Metal dose (mol cm ⁻²)	Hydrogen dose (mol cm ⁻²)	Metal exposure (Langmuirs)	Hydrogen exposure (Langmuirs)
Fe	75	250	0.08	2×10^{-9}	4×10^{-6}	4×10^4	4×10^7
FeO	75	250	0.2	2×10^{-9}	–	4×10^4	–
Co	65	350	0.12	2×10^{-9}	9×10^{-7}	5×10^4	2×10^7
CoO	65	250	0.4	2×10^{-9}	–	2×10^4	–
Ni	55	250	0.04	2×10^{-9}	4×10^{-6}	5×10^4	4×10^7
Cu	95	280	0.5	4×10^{-9}	3×10^{-6}	9×10^4	6×10^7
La ₂ O ₃	130	300	0.9	$>2 \times 10^{-10}$	–	5×10^4	–

The total pressure (including the nitrogen carrier gas) during depositions was about 0.3 torr. The 'dose' is the amount of precursor that was supplied in each cycle to complete the reaction with the surface. The 'exposure' is the flux of precursor to the surface that causes the reaction with the surface to go to completion. The exposure is thus inversely related to the speed of the reaction between the precursor and the surface. The units of exposure are pressure multiplied by the duration of exposure. When the pressure units are torr and the time units are microseconds, the units of exposure are called Langmuirs.

Tableau 1-7: Conditions de déposition par ALD de différents matériaux à partir des précurseurs amidinates présentés dans le tableau au-dessus (tiré de la publication de Gordon *et al.*⁹⁸)

De nombreux groupes ont également évalué le potentiel des complexes amidinates pour la déposition en phase à gazeuse, à travers des analyses structurales, thermiques et des calculs théoriques. Edlmann a notamment publié une revue sur le succès des complexes guanidinates et amidinates de lanthanides et leurs applications en science des matériaux.⁶⁴ Le groupe de Barry a travaillé sur les complexes amidinates et guanidinates du groupe 11 pour des dépositions par ALD/CVD.¹⁸ Le groupe de Devi. s'est intéressé au développement de précurseurs amidinates pour la déposition d'oxyde d'indium ou d'yttrium.^{99,100}

Il existe des dépôts par ALD métalliques,¹⁰¹ d'oxyde,¹⁰²⁻¹⁰⁴ de nitrure¹⁰⁵ ou encore de sulfure^{106,107} à partir de complexes amidinates de métaux de transition, de lanthanides ou de groupes principaux. Le Tableau 1-8 présente de nombreux dépôts par ALD utilisant des précurseurs amidinates ainsi que certaines conditions de déposition comme les températures de la source du précurseur amidinate et du substrat, et également des propriétés physico-chimiques des films ainsi obtenus.

Dépôt	Préc. A	Préc. B et C	T _{so. A} (°C)	T _{dep.} (°C)	Rq.	Réf.
CaS	[Ca(iPrNCHNiPr) ₂] ₂	H ₂ S	140	150-280	0,87 Å/cycle Haute pureté Cristallin	107
Co ₃ N _x	Co(iPrNCMeNiPr) ₂	NH ₃ plasma	50	100-150	0,8 Å/cycle X~0.78 ; Cristallin Haute pureté	105
Co ₃ C _x	Co(iPrNCMeNiPr) ₂	H ₂ plasma	50	70-160	0,7 Å/cycle Bonne pureté Co ₃ C _{0,7} Polycristallin	105
CoS _x	Co(iPrNCMeNiPr) ₂ Co(tBuNCMeNtBu) ₂	H ₂ S	60-65 70-75	80-200	0,15-0,3 Å/cycle	106
NiS _x	Ni(tBuNCMeNtBu) ₂	H ₂ S	70-75	80-200	0,15-0,3 Å/cycle	106
NiS	Ni(tBuNCMeNtBu) ₂	H ₂ S	70	200		108
FeS _x	Fe(tBuNCMeNtBu) ₂ Fe(iPrNCMeNiPr) ₂	H ₂ S	60-65 70-75	80-200	0,15-0,3 Å/cycle	106
CeO ₂	(iPrNCMeNiPr)Ce (iPrCp) ₂	H ₂ O	155	165-285	1.9 Å/cycle Polycristallin Film uniforme	102
ZrO ₂	Zr(MeNCMeNMe) ₄	H ₂ O	150	150-350	0,24 Å/cycle Amorphe	104
VS ₄ V ₂ S ₄	V(iPrNCMeNiPr) ₃	H ₂ S	190	150-200 225-250	0,33 Å/cycle Amorphe < 225 Polycristallin > 225	109
Cu	[Cu(sBuNCMeN sBu)] ₂	H ₂		150-190	2 Å/cycle max Polycristallin Haute pureté	110
Cu	[Cu(iPrNCMeiPr)] ₂	H ₂ plasma	90	50-100	0,7 Å/cycle Conforme	111
Ru	Ru(tBuNCMeNtBu) ₂ (CO) ₂	O ₂	140	320-400	1 Å/cycle max Impuretés : O, C < 0.3%	101
SnS	Sn(iPrNCHNiPr) ₂	H ₂ S	65	65-200	0,86 Å/cycle max Polycristallin	112
MoON	(tBuNCMeNtBu)MoO ₂	O ₃			0,29 Å/cycle Amorphe	113
WO ₃	(tBuNCMeNtBu)W O ₂	H ₂ O			0,15 Å/cycle max Amorphe	113
La ₂ O ₃	(iPrNCMeNiPr)La (iPrCp) ₂	Water/ ozone/	126	200-325	1 Å/cycle max Impuretés : 2 < C, H < 24% Amorphe < 300 °C	103

Y ₂ O ₃	(iPrNCMeNiPr)Y (iPrCp) ₂	Ozone/ H ₂ O	135	200-350	1,6 Å/cycle max Amorphe Faiblement cristallin >275 °C Impuretés : 3,7 < C ; H < 14%	114
Y ₂ O ₃	Y(iPrNCHNiPr) ₃	H ₂ O	95-98	150-325	1,36 Å/cycle Conforme Polycristallin Haute pureté	100
PrO _x	(iPrNCMeNiPr)Pr (iPrCp) ₂	Ozone	125	200-300	1,7 Å/cycle Non uniforme Cristallin Impuretés : 2,5 < C ; H < 10,3%	114
Gd ₂ O ₃	(iPrNCMeNiPr)Gd (iPrCp) ₂	Ozone/ H ₂ O	117	275-325	1,3 Å/cycle max Uniforme et amorphe Cristallin <300 °C Impuretés : 1,1 < C ; H < 9,8%	114
Dy ₂ O ₃	(iPrNCMeNiPr)Dy (iPrCp) ₂	Ozone/H ₂ O	135	300-350	1,3 Å/cycle Amorphe Faiblement cristallin > 275 °C Impuretés : 1 < C ; H < 12%	114
Er ₂ O ₃	(iPrNCMeiPr)Er (MeCp) ₂	H ₂ O	130	150-275	Amorphe Impuretés: C < 2-7%	115
Er ₂ O ₃	Er(tBuNCMeNtBu) ₃	O ₃	185	225-300	0,55 Å/cycle max Amorphe	116
Al ₂ O ₃	(iPrNCMeNiPr)AlEt ₂	H ₂ O	50	175	2,7 Å/cycle max Film conforme et plat Impuretés : C, N < 1%	117
In ₂ O ₃	In(iPrNCHNiPr) ₃ In(iPrNCMeNiPr) ₃	H ₂ O	125 140	150-275 225-300	0,5 Å/cycle	118
In ₂ S ₃	In(iPrNCMeNiPr) ₃	H ₂ S	190	150-225	0,89 Å/cycle max Cristallin Haute pureté	119
InN	In(iPrNCMeNiPr) ₃ In(iPrNCHNiPr) ₃	NH ₃ plasma			0,13 Å/cycle Polycristallin Impuretés : 2,3 < O < 5,6%	120
PAO	Pr(iPrNCMeNiPr) ₃	H ₂ O, TMA	125	200-315	1,3 Å/cycle max Amorphe	121

Tableau 1-8: Précurseurs amidinates utilisés pour des dépôts par ALD

Des couches minces de cuivre sont obtenues par CVD sur un substrat silice à une température inférieure à 200°C utilisant un précurseur amidinate. Il en est de même pour déposer du ruthénium sur un substrat de nitrure de tungstène par CVD pulsé notamment via un mécanisme unique d'auto élimination réductrice subi par le précurseur amidinate de ruthénium. Le Tableau 1-9 présente de nombreux dépôts métalliques,^{122,123} de nitrure¹²⁴ ou des oxydes^{125,126} par CVD utilisant des précurseurs amidinates en précisant certaines conditions de déposition et propriétés du matériau obtenu.

Dépôt	Préc. A	Préc. B et C	T _{so.A} (°C)	T _{dep.} (°C)	Rq.	Réf.
CuON	[Cu(sBuNCMeNsBu)] ₂	NH ₃ , H ₂ O		140-180	Conforme	127
Ru	Ru(tBuNCMeNtBu) ₂ (CO) ₂		130	200-300	Pulsed-CVD 0,4 Å/pulse Polycristallin	122
NiN _x	Ni(tBuNCMeNtBu) ₂	NH ₃ /NH ₃ +H ₂	150	160-240	DLI-CVD 5 nm/min 0,07 < X < 0,33 Polycristallin	124
Fe ; Fe ₃ C ; Fe ₄ C ; Fe ₄ N	[Fe(iPrNCMeNiPr) ₂] ₂ Fe(tBuNCMeNtBu) ₂		95 85	150- 450	MOCVD	128
Cu	[Cu(iPrNCMeNiPr)] ₂	H ₂	95	200-350	Polycristallin Haute pureté	123
Y ₂ O ₃	Y(iPrNCMeNiPr) ₃ Y(tBuNCMeNEt) ₃	O ₂	120	400-700	MOCVD Cristallin > 500 °C Bonne pureté	125
Ga ; Ga ₂ O ₃	(iPrNCMeNiPr)GaEt ₂	H ₂ O, O ₂	80	450	Pulsed CVD	126
Ag	Dimère bicyclique amidinate d'argent	H ₂	160-180	200-230	Bonne pureté	129
Au	Tetramère bicyclique amidinates d'or	H ₂	160-180	200-230	Bonne pureté	129

Tableau 1-9: Exemples de précurseurs amidinates utilisés pour des dépôts par CVD

Ainsi de nombreux précurseurs amidinates ont été évalués et déposés en phase vapeur. Pour autant, aucun complexe amidinate de gallium n'a été utilisé pour une déposition en phase vapeur. Les dépôts chimiques en phase vapeur de sulfure de métal sont moins développés que leurs homologues oxydés et sont actuellement étudiés pour des applications photoniques et dans l'énergie.²⁹

1.4 Les ligands triazénures

1.4.1 Définition et caractéristiques

Les ligands triazénures sont des anions possédant trois azotes de formule brute $[R\text{-NNN-R}]^-$ et correspondent à la déprotonation d'un triazène $R\text{-N=N-NH-R}'$ avec R et R', des groupements alkyls ou aryls. Ils possèdent une seule forme mésomère (a) comme le ligand amidinate et une configuration trans. Ils seront principalement représentés selon la structure (b) avec la délocalisation de la charge sur le squelette NNN (Figure 1-36).¹³⁰

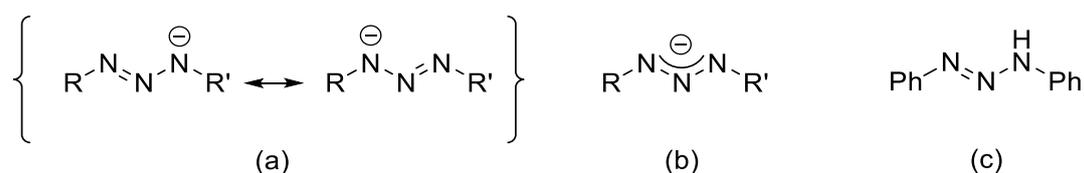


Figure 1-36: (a) Formes mésomères du ligand triazénure (R, R' = alkyle, aryle); (b) Représentation du ligand triazénure avec une charge délocalisée ; (c) un des premiers diaryltriazènes synthétisés par le groupe de Griess et al.¹³⁰

Historiquement, la chimie des triazénures remonte à la synthèse du premier triazène 1,3-diaryltriazène en 1859 par Peter Griess (Figure 1-36 c). Les premiers complexes de métaux de transition datent ainsi de la fin du 19^{ème} siècle. De nombreux groupes ont ensuite développé des complexes de cuivre, d'argent, de mercure, de nickel et de palladium. Bien que cette chimie soit connue depuis plus d'un siècle et leurs synthèses assez faciles, le développement des complexes triazénures n'a pas été aussi important que celui des complexes guanidates et amidinates.¹³⁰

Ce système fortement azoté est en effet connu pour ses caractères explosif et cancérigène notamment pour les azotures $R\text{-N}_3$ mais également pour les complexes triazénures associés. En 1887, le complexe triazénure de cadmium $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{NO})_2\text{Cd}$ provoqua une vive explosion lors de l'étape de séchage.¹³¹ L'instabilité chimique étant liée en partie au rapport du nombre d'atomes de carbone et d'oxygène sur celui d'azotes, un rapport minimum de 3 permet de diminuer les risques associés.¹³² La présence de substituant aryle sur le ligand triazénure permet néanmoins de former des complexes relativement stables comparés à leurs homologues alkylés.

Les chimies de coordination des ligands azotures N_3^- et des triazènes ne seront pas étudiées ici. Ces derniers ont été détaillés dans la revue « Science of Synthesis » par N. Jung et S. Bräsele.¹³²

1.4.2 Coordination des ligands triazénures

D'un point de vue stéréo-électronique, la principale différence avec les ligands amidinate/guanidinate, réside dans l'absence de substituant sur l'azote endocyclique conduisant à des gênes stériques plus faibles (Figure 1-37). Tout comme les ligands guanidinate et amidinate, ce sont des ligands N,N-donneurs.¹⁶

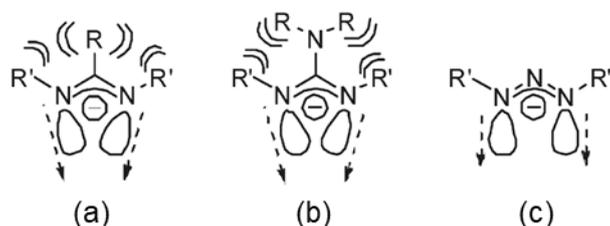


Figure 1-37: Orientations différentes des doublets non-liants des azotes dans les ligands amidinate (a), guanidinate (b) et triazénure (c) (reproduction de la publication de Johnson et al.¹⁶)

Le ligand triazénure peut ainsi se coordonner à un centre métallique de manière similaire aux ligands guanidinate et amidinate (Figure 1-38, formes **A**, **B** et **C**). Il se coordine principalement de manière pontante **C** de par le parallélisme des doublets non-liants des atomes d'azote, ou par chélation **B**. L'absence de groupement exocyclique est en partie responsable de la coordination portante prépondérante.¹⁶ Les complexes monodenté triazénure **A** sont rares et se limitent principalement au métaux d⁸.¹⁶

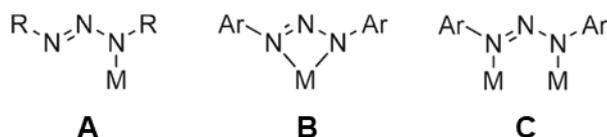


Figure 1-38: Principaux modes de coordination du ligand triazénure, monodenté (**A**), chélatant (**B**) et pontant (**C**) (Ar = aromatique, R = substituant ; reproduction de la publication de Johnson et al.¹⁶)

Dwyer et Mellor avancent la coordination pontante pour le dimère de nickel $Ni_2(PhNNNPh)_4$ dès 1941. C'est seulement en 1958 que le caractère pontant **C** a été observé pour la première fois, dans des structures lanternes que possèdent notamment des dimères de cuivre, de palladium et de nickel de la forme $M_2(PhNNNPh)_4$. La première structure cristallographique apportant la preuve d'une coordination par chélation **B**, a été publiée seulement en 1967 par Corbett et Hoskins bien que Dwyer l'ait initialement avancée en 1939.¹³⁰

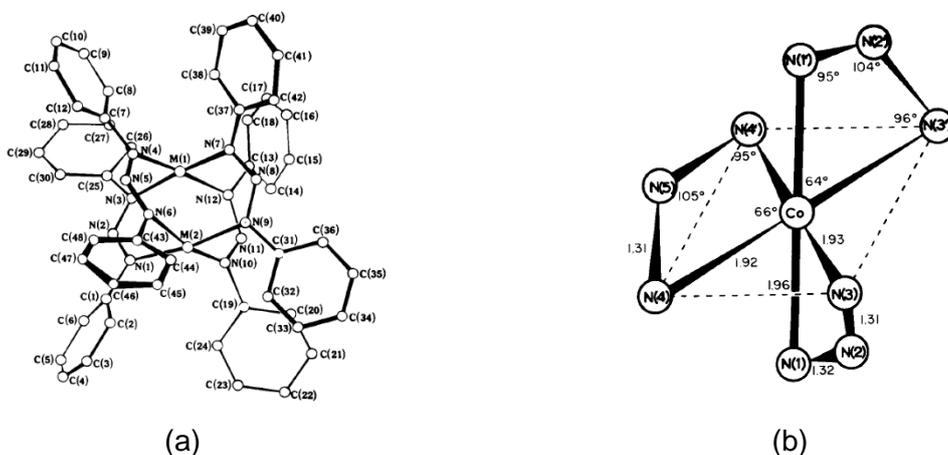


Figure 1-39: Premières structures cristallographiques attestant pour les complexes triazénures, des caractères pontant avec les dimères $M_2(PhNNNPh)_4$ ($M = Cu, Ni$ et Pd) (a) et chélatant avec le complexe $(PhNNNPh)_3Co$ (b) (reproduction de la revue de Moore et al.¹³⁰)

Les complexes monodenté triazénure **A** peuvent également se coordiner par l'intermédiaire d'un substituant aryle. Le complexe bimétallique Ba/K possède ainsi un ligand triazénure tétradenté (Figure 1-40).¹³³

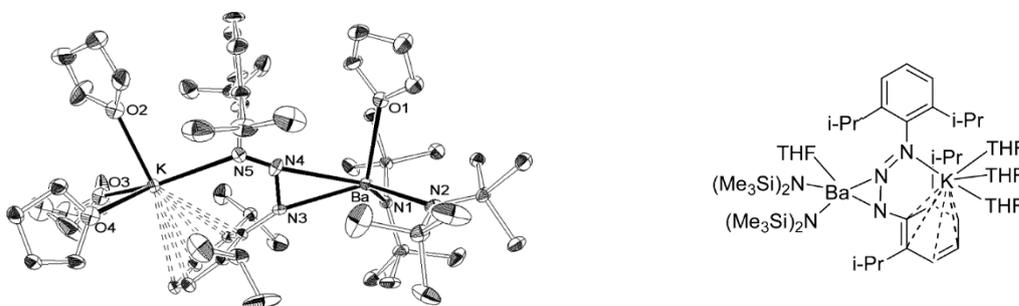


Figure 1-40: Structure cristallographique du complexe bimétallique triazénure de baryum et potassium (reproduction de la publication de Barrett et al.¹³³)

1.4.3 Synthèses de complexes triazénures

1.4.3.1 Différentes voies de synthèses

Les complexes de triazénures sont principalement synthétisés à partir de triazène (voie 1) ou d'un azoture (voie 3). Comme pour les complexes amidinates, il est possible de synthétiser le complexe triazénure d'un alcalin suivi d'une transmétallation (voie 2). Enfin, il est également possible par condensation (voie 4) avec la formation d'eau dans l'exemple présenté, ou par échange de ligand, ici une addition oxydante (voie 5) (Figure 1-41).

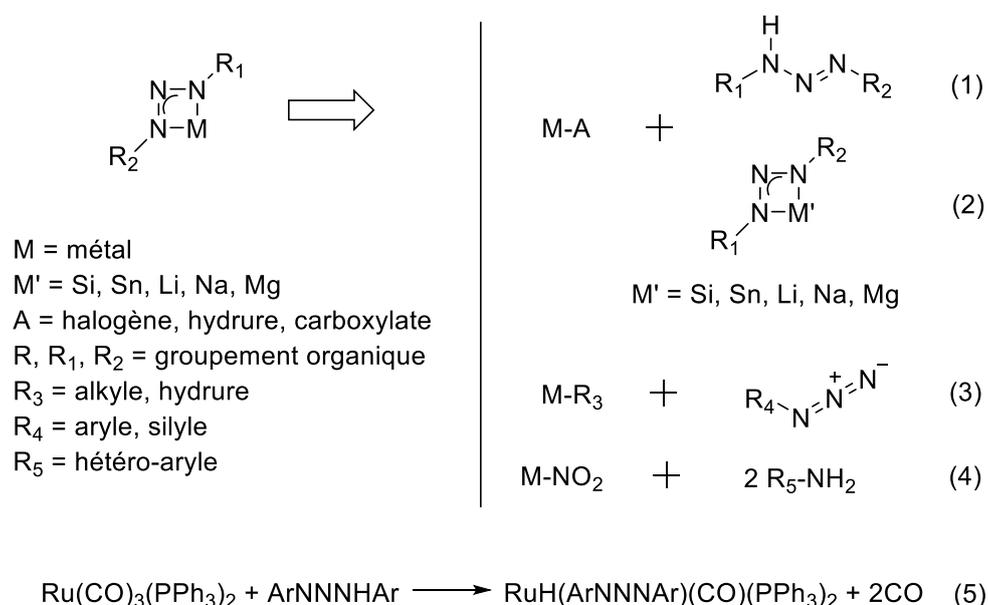


Figure 1-41: Diff\u00e9rentes voies de synth\u00e8ses de complexes triaz\u00e9nures

1.4.3.2 Complexes triaz\u00e9nures de gallium

Peu de complexes triaz\u00e9nures de gallium ont \u00e9t\u00e9 synth\u00e9tis\u00e9s \u00e0 notre connaissance, dans la litt\u00e9rature. Ces derniers sont d\u00e9crits de mani\u00e8re \u00e0 priori exhaustive ici.

En 1997, Wartchow *et al.*¹³⁴ a publi\u00e9 la synth\u00e8se d'un complexe dim\u00e9rique de gallium poss\u00e9dant deux ligands triaz\u00e9nures coordinn\u00e9s par ch\u00e9lation \u00e0 partir du dim\u00e8re $[Ga(CH(SiMe_3)_2)_2]_2$ selon un m\u00e9canisme par \u00e9change de ligand (voie 5) et avec un rendement de 84%. Selon la structure cristallographique, la liaison Ga-Ga est toujours pr\u00e9sente (Figure 1-42).

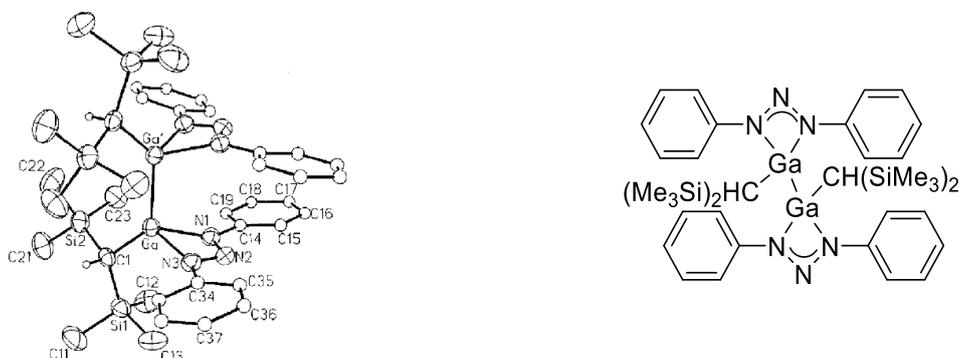


Figure 1-42: Structure cristallographique du complexe $[(H_5C_6)_2N_3(CH(SiMe_3)_2)Ga-Ga(CH(SiMe_3)_2)N_3(C_6H_5)_2]$ (reproduction de la publication de Uhl *et al.*¹³⁴)

Un produit secondaire de réaction a pu être déterminé par DRX correspondant à un complexe monomérique triazénure de gallium (Figure 1-43).



Figure 1-43: Structure cristallographique du complexe $(CH(SiMe_3)_2)Ga(N_3(C_6H_5)_2]$ (reproduction de la publication de Uhl et al.¹³⁴)

Afin de développer des ligands triazénures modulables et étudier leurs impacts sur le métal, des complexes bimétalliques hydrures Ga/Li ont été synthétisés par Alexander et al.¹³⁵ à partir du triazène correspondant et de $LiGaH_4$ (voie 1) avec des rendements moyens ($R = 38$ et 59%) (Figure 1-44).

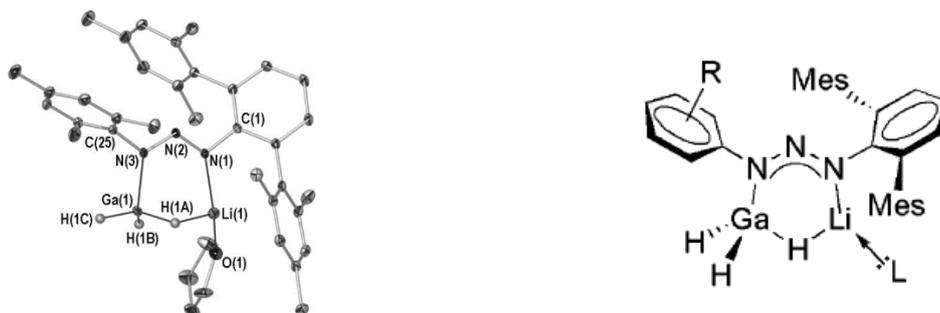


Figure 1-44: Structure cristallographique du complexe bimétallique triazénure hydrures de gallium-lithium avec $R = 4-Me, 2,4,6-Me_3$; $L =$ solvant (reproduction de la publication de Alexander et al.¹³⁵)

La stabilisation des métaux du groupe 13 possédant un faible degré d'oxydation peut être réalisée par coordination de ligands mono-anioniques fortement encombrés. Ainsi, des complexes triazénures de gallium ont été synthétisés selon la voie de synthèse 1 avec de bons rendements ($R = 62$ à 85%) (Figure 1-45).¹³⁶

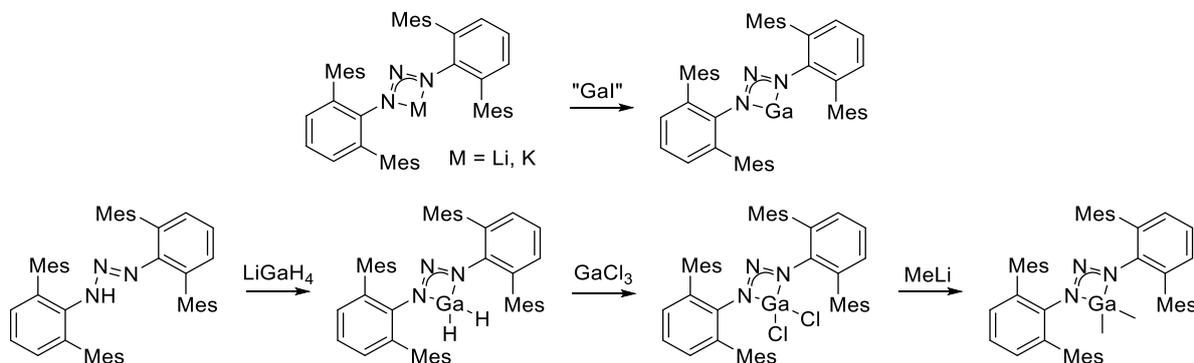


Figure 1-45: Synthèse de complexes triazénure encombrés chlorés et méthylés de gallium¹³⁶

La revue de Gyton *et al.*¹³⁷ compare les ligands triazénures aux foramidinates notamment pour la stabilisation des complexes hydrides des métaux du groupe 13. Bien que les ligands triazénures soient de moins bons σ -donneurs, ils sont également capables de les stabiliser thermiquement. De plus, ces derniers ont montré de nombreux modes de coordinations surpassant ses homologues foramidinates. Plusieurs complexes triazénures sont ainsi présentés variant selon le ligand halogène (Figure 1-46).

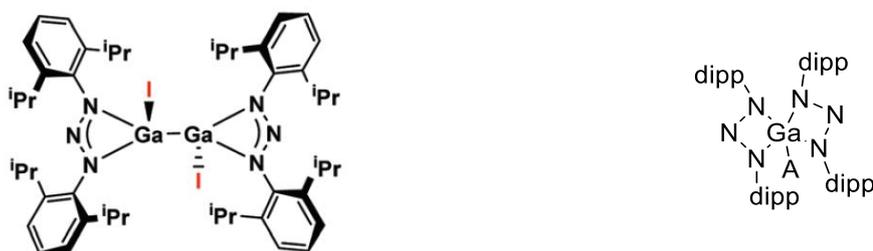


Figure 1-46: Complexes triazénures de gallium avec $dipp = 2,6$ -diisopropylphenyl, $A = H, Cl$ et I (reproduction de la publication de Gyton *et al.*¹³⁷)

En 2021, le groupe de Pedersen a publié un nouveau complexe homoleptique triazénures de gallium synthétisé ($R = 62\%$) selon la voie de synthèse 2, dans un effort de développement de nouveaux précurseurs ALD pour déposer du nitrure de gallium (Figure 1-47).⁵⁵



Figure 1-47: Structure cristallographique d'un complexe homoleptique triazénure de gallium (reproduction de la publication de Rouf *et al.*⁵⁵)

1.4.4 Utilisation des complexes triazénures en ALD

Les complexes triazénures sont encore très peu considérés comme précurseur ALD. Contrairement aux ligands amidinate et guanidinate, l'absence de substituant sur l'azote central permettrait de limiter la pollution d'un film. Le caractère fortement azoté permet de les rendre attractifs pour une telle application. De plus, les ligands triazénures sont moins donneurs d'électrons que leurs homologues amidinate et guanidinate, rendant la réduction du centre métallique plus facile.¹³⁸

Le groupe de Daniele est le premier à développer de tels complexes pour des dépôts en phase vapeur. Des complexes de fer, de titane et de niobium ont été synthétisés selon la voie 3 (1.4.3.1), et leurs propriétés thermiques, étudiées prouvant le potentiel de tels complexes comme précurseurs CVD, pour la déposition de fer métallique et de film oxyde dopé à l'azote. Malheureusement, ces complexes triazénures se sont montrés peu ou pas volatils et donc difficile d'utilisation en ALD.^{138,139}

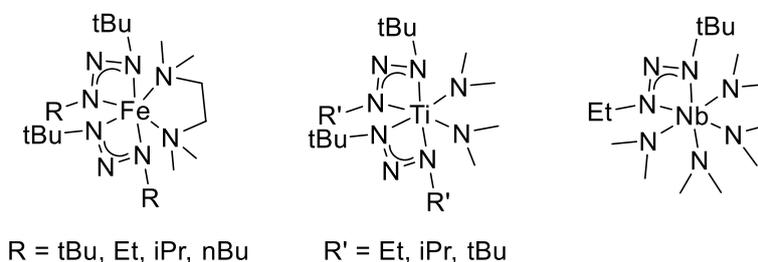


Figure 1-48: Complexes hétéroleptiques prometteurs pour de potentielles dépôts par CVD développés par Daniele et al.^{138,139}

Depuis 2020, le groupe de Pedersen a publié de nouveaux complexes triazénures de germanium, d'étain et de plomb synthétisés par la voie 2 (1.4.3.1). Ces derniers sont stables thermiquement et volatils (sublimations entre 60 et 75 °C à 0,5 mbar). Une série de six nouveaux complexes triazénures d'aluminium, aussi synthétisés par la voie 2 (1.4.3.1), ont également été publiés par le même groupe. Bien que ces derniers soient très volatils avec une perte unique par ATG, des décompositions semblent tout de mêmes avoir lieu d'après les courbes DSC. Des calculs DFT attribuent ces décompositions à la migration d'hydrogènes causant notamment la perte de ligand.^{140,141} Aucune déposition à ce jour utilise l'un de ces complexes triazénures.



Figure 1-49: Complexes homoleptiques prometteurs des groupes 13, 14 et 15 pour des dépôts par CVD ($R_1, R_2 = iPr, sBu, tBu$) développés par le groupe de Pedersen et al.^{140,141}

Enfin, des dépôts de nitrure de gallium et d'indium ont ainsi été réalisés par ALD utilisant des nouveaux précurseurs triazénures notamment le complexe homoleptique triazénures de gallium présentés précédemment (1.4.3.2) et son homologue indium (Figure 1-50). Les films InN et GaN, déposés respectivement à 325 et 350 °C par ALD assistée par plasma de NH₃, possèdent une stœchiométrie proche M/N proche de 1 et sont purs, notamment avec un taux de carbone non-détectable les rendant ainsi très compétitifs.^{55,142}

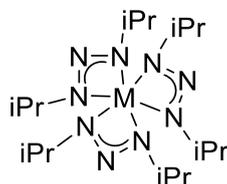


Figure 1-50: Complexes homoleptiques triazénures d'indium et de gallium utilisés pour la déposition de nitrure de métal par ALD ($M = \text{In}, \text{Ga}$)^{55,142}

Les premiers dépôts ALD utilisant des complexes triazénures ont montré des niveaux de pureté élevés. Continuer le développement de complexes triazénures de gallium s'inscrivant dans la lignée du complexe (iPrNNNiPr)₃Ga développé par le groupe de Pedersen *et al.*⁵⁵, pourrait ainsi permettre le dépôt de sulfure de gallium pur.

CHAPITRE 2: SYNTHESSES DE NOUVEAUX COMPLEXES DE GALLIUM	45
2.1 COMPLEXES GUANIDINATES DE GALLIUM	45
2.1.1 SYNTHÈSE DE COMPLEXES GUANIDINATES DE GALLIUM	45
2.1.1.1 Synthèse de complexes symétriques	45
2.1.1.1.1 Etude du mélange réactionnel G2+G3	49
2.1.1.1.2 Analyse cristallographique du complexe G2	50
2.1.1.2 Synthèse de complexes dissymétriques.....	51
2.1.2 ÉTUDE DE LA FORMATION DES COMPLEXES GUANIDINATES SYMÉTRIQUES G1, G2, G3	53
2.1.3 ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES COMPLEXES GUANIDINATES DE GALLIUM G1 ET G2	56
2.1.4 CONCLUSIONS SUR LES COMPLEXES GUANIDINATES DE GALLIUM	58
2.2 COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM	59
2.2.1 DÉVELOPPEMENT D'UNE PROCÉDURE DE SYNTHÈSE DE COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM.....	59
2.2.1.1 Synthèse des complexes amidinates de lithium	60
2.2.1.2 Synthèse des complexes amidinates de gallium chlorés	66
2.2.1.2.1 Méthode d'investigation des complexes amidinates de gallium	67
2.2.1.2.2 Montée en échelle et purification des complexes amidinate de gallium chlorés...73	
2.2.1.3 Synthèse des complexes amidinate de gallium méthylés	82
2.2.1.4 Analyses par DRX et TG des complexes amidinates synthétisés	87
2.2.1.4.1 Analyse par DRX d'un complexe amidinate de lithium	87
2.2.1.4.2 Analyse par DRX des complexes amidinate de gallium.....	90
2.2.1.4.2.1 Analyses par DRX des complexes mono et bis- amidinates de gallium chlorés et méthylés.....	90
2.2.1.4.2.2 Analyses par DRX de structures cristallographiques de gallium notables.....	96
2.2.2 CONCLUSIONS SUR LES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM	103
2.3 COMPLEXES TRIAZENURES DE GALLIUM	104
2.3.1 VOIE DE SYNTHÈSE	104
2.3.2 OBTENTION DES AZOTURES	104
2.3.2.1 2-azidopropane	105
2.3.2.1.1 Tentative de synthèse	105
2.3.2.1.2 Traitement de l'azoture commercial.....	105
2.3.2.2 2-azido-2-méthylpropane	106
2.3.3 SYNTHÈSE DES COMPLEXES TRIAZENURES DE GALLIUM	107
2.3.3.1 Synthèse du complexe (iPrNNNtBu) ₃ Ga	107
2.3.3.1.1 Structure cristallographique associée.....	108
2.3.3.1.2 Différences observées entre la structure cristallographique obtenu et celle d'un complexe similaire.....	110
2.3.3.2 Synthèse du complexe (tBuNNNtBu) ₃ Ga	111
2.3.4 CONCLUSIONS SUR LES COMPLEXES TRIAZENURES DE GALLIUM	113

Chapitre 2: Synthèses de nouveaux complexes de gallium

2.1 Complexes guanidinate de gallium

Parmi les différentes méthodes de synthèse présentées, l'insertion de carbodiimide dans une liaison M-N, a été choisie.

Le travail suivant s'appuie sur la publication de Barry *et al.*⁵⁸, l'insertion de carbodiimide dans un précurseur de gallium et d'aluminium de la forme $[M(NMe_2)_3]_2$.

L'absence de produit secondaire et l'économie d'atomes inscrivent cette voie de synthèse, dans les concepts de la chimie verte.¹⁴³ De plus, cette voie ne nécessitant qu'une seule étape, est d'autant plus séduisante. La possibilité de pouvoir utiliser différents carbodiimides rend la synthèse modulable et permet donc de développer plusieurs complexes de gallium.

L'objectif est de pouvoir créer une première famille de complexes de gallium, ici possédant des ligands guanidinate, et s'interroger sur leurs potentiels comme précurseur en ALD. Les différents groupements alkyles du ligand guanidinate auront des conséquences sur les propriétés des complexes de gallium ainsi formés (Figure 2-1).

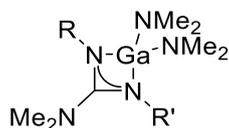


Figure 2-1: Complexe mononucléaire guanidinate de gallium ($R, R' = \text{alkyles}$)

2.1.1 Synthèse de complexes guanidinate de gallium

2.1.1.1 Synthèse de complexes symétriques

Afin de valider la méthode de synthèse de composés guanidinate de gallium, les synthèses décrites dans la publication ont été adaptées en utilisant le carbodiimide $iPr-N=C=N-iPr$ (DIC) possédant des groupements ramifiés légers, et le précurseur de gallium $[Ga(NMe_2)_3]_2$. Ils réagissent pour former les complexes de guanidinate mono-guanidinate **G1**, bis-guanidinate **G2** et enfin le tris-guanidinate **G3** suivant le nombre d'équivalents de carbodiimide introduit (Figure 2-2).

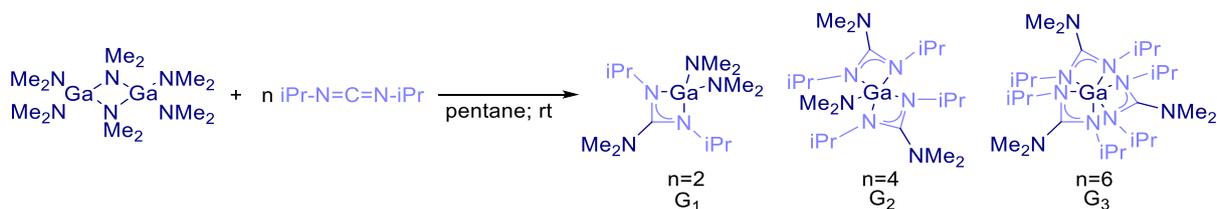


Figure 2-2: Voie de synthèse des complexes **G1**, **G2** et **G3**

Ainsi, pour obtenir le complexe **G1**, deux équivalents de DIC ($n=2$) pour un équivalent du dimère gallium sont nécessaires. Sur le même principe, il faudra respectivement quatre ($n=4$) et six ($n=6$) équivalents de DIC pour un équivalent de dimère gallium pour former les complexes **G2** et **G3**. Le solvant de réaction d'origine étant de l'hexane, il a été remplacé par un autre alcane moins toxique, le pentane.

Après une agitation sur la nuit à température ambiante, le solvant et autres volatiles sont par évaporation pour obtenir les produits bruts. Le complexe **G3** n'a pas pu être isolé seul alors que les complexes **G1** et **G2** ont été obtenus avec une pureté correcte par cristallisation. Ainsi les cristaux de **G1** et **G2** ainsi que le brut de **G3** sont analysés par RMN ^1H .

Le complexe hétéroleptique guanidinate de gallium **G1** est constitué d'un ligand guanidinate comportant des substituants isopropyle (b et c) et amine (a), ainsi que de deux ligands amido (d). De par l'environnement électrochimique local, les signaux correspondants aux groupements (a) et (d) sont des singulets tandis que les signaux pour (b) et (c) sont respectivement des septuplets et doublets. Le septuplet possède un déplacement chimique de $\delta = 3,27$ ppm avec une constante de couplage $^3J = 6,2$ Hz avec le doublet à $\delta = 1,04$ ppm. Les singulets représentant (a) et (d) possèdent des déplacements respectifs de $\delta = 2,29$ ppm et $\delta = 3,08$ ppm (Figure 2-3).

Le rapport des intégrations pour les groupements (a) et (d) permet de différencier les différents complexes. Ainsi le rapport (a/d) est de 0,5 pour le complexe **G1** tandis qu'il est de 2 pour le complexe **G2**. Le singulet (d) est inexistant dans le complexe **G3**.

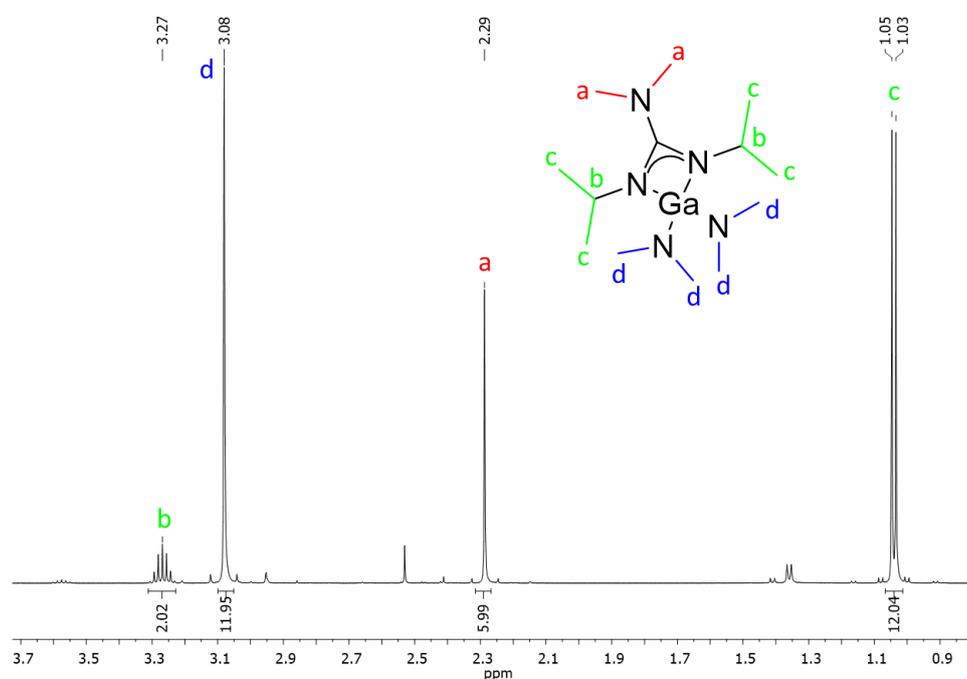


Figure 2-3: Spectre RMN ^1H du complexe **G1**

Lors de la superposition des spectres des trois expériences, seule la synthèse du complexe **G2** ($n = 2$) conduit à une espèce unique. Lors des synthèses des complexes **G1** et **G3** (respectivement $n = 2$ et $n = 6$), le nombre de signaux indique que plusieurs espèces sont présentes. Dans le cas de la synthèse du complexe **G1**, le complexe **G2** est présent à 5% molaire tandis qu'il est à plus de 70% molaire dans celle de **G3** (Figure 2-4).

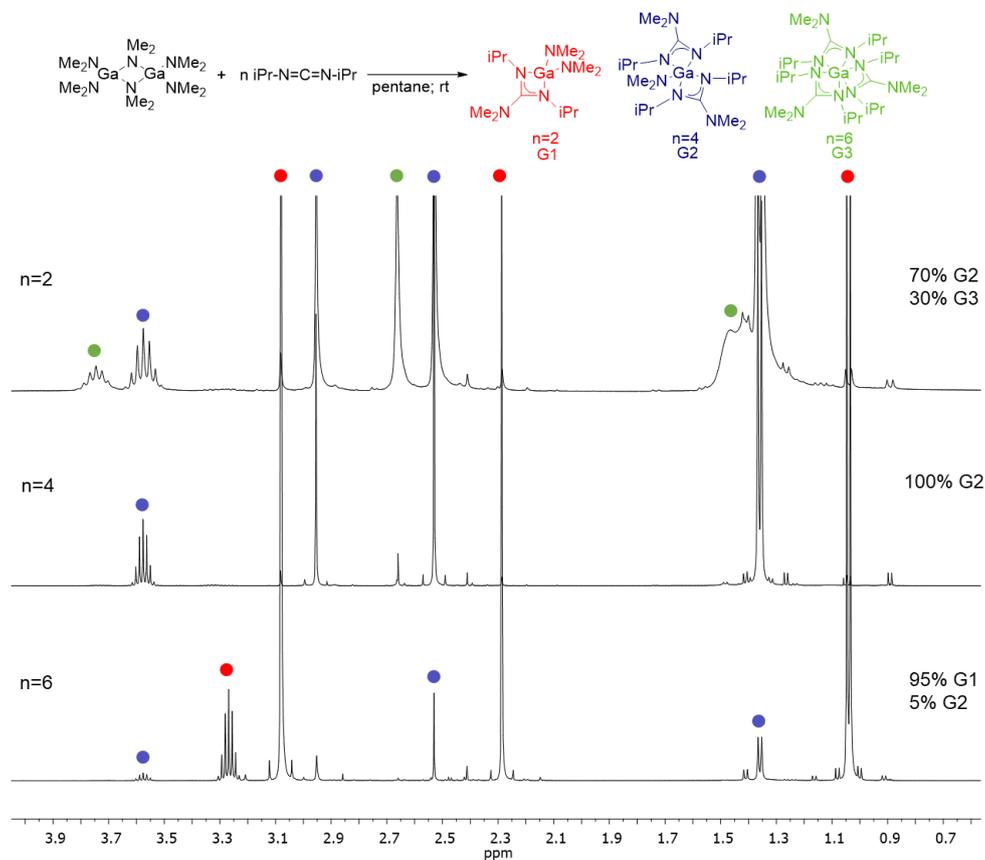


Figure 2-4: Problèmes de sélectivité après insertion de carbodiimide dans le précurseur $[Ga(NMe_2)_3]_2$
 Superposition des spectres RMN 1H des produits obtenus selon le nombre d'équivalents DIC introduits

De par les différences dans les déplacements chimiques des signaux, les complexes **G1**, **G2** et **G3** possèdent leur propre signature moléculaire par RMN ^1H . Ceci permet donc un suivi réactionnel de ces réactions (Tableau 2-1).

	H CMe ₂			C HMe ₂			C NMe ₂		Ga NMe ₂	
	δ	^3J	H	δ	^3J	H	δ	H	δ	H
G1	3,27	6,2	2	1,04	6,2	12	2,29	6	3,08	12
G2	3,58	6,5	4	1,36	6,5	24	2,53	12	2,95	6
G3	3,74	6,4	6	1,47	-	36	2,95	18		

Tableau 2-1: Déplacements chimiques δ (ppm), les couplages ^3J (Hz) et intégrations pour les complexes **G1**, **G2** et **G3**

Le nombre de ligand guanidinate coordonné au gallium semble influencer sur le déplacement chimique des signaux associés. Le complexe tris-guanidinate **G3** possède ici le signal le plus déblindé, le multiplet à 3,74 ppm, c'est-à-dire ayant le déplacement chimique le plus élevé. Comparé à ceux pour les complexes **G1** et **G2**, le multiplet est d'autant plus déblindé que le complexe possède de ligand guanidinate. Il en est de même pour tous les signaux affiliés au ligand guanidinate, à savoir le doublet du groupement isopropyle et le singulet du groupement amine. De même concernant le ligand amido directement lié au gallium, le complexe **G1** possède un signal plus déblindé que celui pour **G2**.

Chaque ligand partage sa densité électronique avec le métal et contribue à la répartition électronique du complexe. Les ligands guanidinate du complexe **G3** étant davantage déblindés que ceux pour les complexes **G1** et **G2**, semble être moins donneur d'électron. De même pour le ligand amido dans les complexes **G1** et **G2**, il semble donner moins d'électrons suivant le nombre coordonné, conduisant à un signal plus déblindés dans le cas du complexe **G1**.

Néanmoins, la synthèse des complexes **G1**, **G2** et **G3** semble souffrir de problèmes de sélectivité et nécessite une étude approfondie sur la formations des complexes. Le complexe **G3** n'a pas pu être isolé.

2.1.1.1.1 Etude du mélange réactionnel **G2+G3**

Afin de synthétiser le complexe **G3** seul, la réaction du dimère de gallium en présence de six équivalents de DIC a été réitérée dans du cyclohexane afin de se rapprocher au maximum des conditions de la publication sans utiliser un solvant CMR (hexane). Après isolation du solide formé sur la nuit, l'analyse RMN ^1H dans le benzène deutéré correspond au spectre t0 (Figure 2-5).

Les pics caractéristiques du complexe **G2** et **G3** sont présent à t0. Les spectres RMN ^1H des solides isolés provenant des réactions faites dans le pentane et le cyclohexane, sont très similaires. Le complexe **G3** est présent à 60% molaire par rapport au complexe **G2**. Le solvant ne semble pas améliorer la sélectivité. Le tube de Young a ensuite subi différents traitements thermiques allant jusq'à 70°C

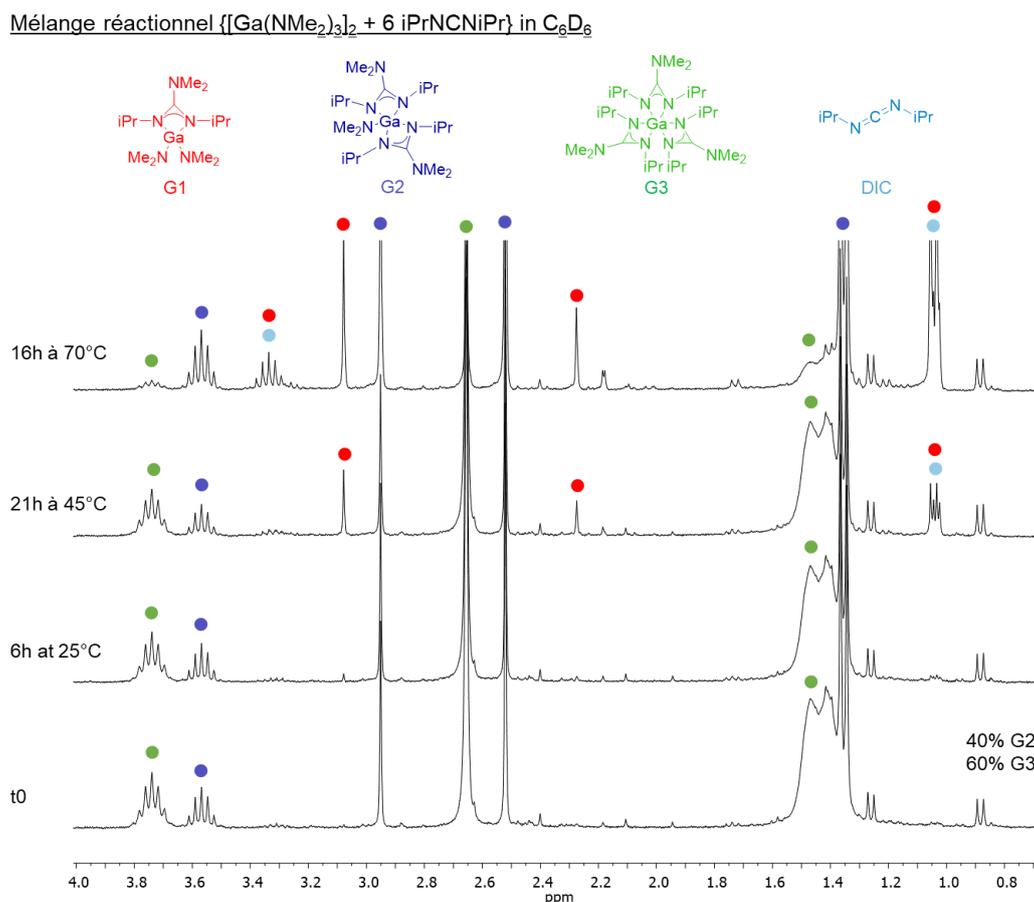


Figure 2-5: Superposition des spectres RMN ^1H superposés du mélange réactionnel $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2 + 6 \text{DIC}$ dans le benzène deutéré, subissant différents traitements thermiques

Le complexe **G3** disparaît finalement au profit du complexe **G2** et du carbodiimide non-coordiné. Le complexe **G2** semble également subir une décomposition conduisant à la formation du complexe **G1**. La température semble accentuer les mécanismes de décomposition des complexes.

2.1.1.1.2 Analyse cristallographique du complexe **G2**

Des cristaux de qualité suffisante ont été obtenus pour le complexe **G2** et ont pu être analysés par diffraction des rayons X (DRX). La structure cristallographique du complexe **G2** montre une coordination chélatante des ligands guanidinate. Celui-ci possède une géométrie bipyramidale déformée dont les angles N2–Ga1–N3 et N6–Ga1–N5 sont respectivement 64,6 et 65,0°. Ces mesures d'angle sont similaires à celles présentées dans la littérature.⁶³ Cette déformation résulte notamment de l'encombrement stérique entre les groupements isopropyles et amines (Figure 2-6).

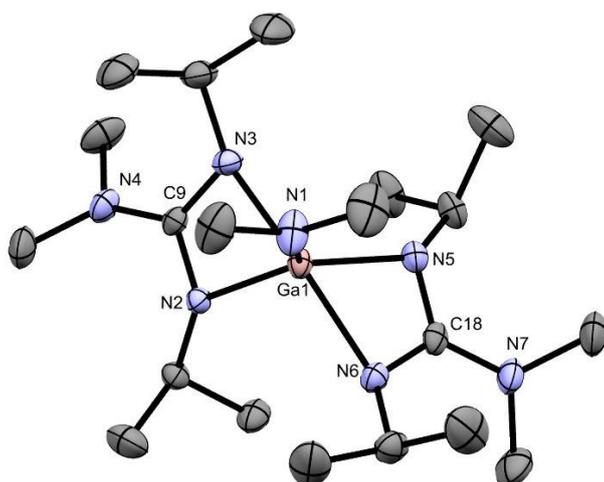


Figure 2-6: Structure cristallographique du complexe **G2**

Liaisons (Å)		58	Angles (°)		Exp.	58
Ga1–N1	1,8575(14)	1,859(3)	N2–Ga1–N3	64,55(5)	64,4(1)	
Ga1–N2	1,9782(12)	1,979(3)	N5–Ga1–N6	65,03(5)	65,0(1)	
Ga1–N3	2,1586(13)	2,145(3)	N1–Ga1–N2	122,20(6)	118,04(1)	
Ga1–N5	1,9859(13)	1,986(3)	N2–Ga1–N5	120,13(5)	120,4(1)	
Ga1–N6	2,1327(13)		N1–Ga1–N5	117,66(6)	121,6(1)	
C9–N2	1,3491(19)	1,396(2)	N3–Ga1–N6	157,30	157,2(1)	
C18–N5	1,349(2)					
C9–N3	1,320(2)	1,396(2)	Ga1–N3–C9–N2	-0,43(12)	1,6(3)	
C18–N6	1,326(2)					
C9–N4	1,3803(19)		Ga1–N6–C18–N5	1,88(12)	0,9(3)	
C18–N7	1,380(2)					

Tableau 2-2: Comparaison des valeurs d'angles et de liaisons sélectionnées de la structure cristallographique du complexe **G2** avec celles publiées⁵⁸

Cette structure cristallographique a déjà été publiée par le groupe Barry *et al.*⁵⁸ et dont les valeurs des angles et liaisons sont très proches de la structure du produit synthétisé **G2**. De légères différences sont observées sur les longueurs des liaisons du ligand guanidinate N–C du squelette de celui-ci. A l'inverse, des différences d'angle de quelque degré existent au sein de la structure sans que l'angle de chélation ne soit impacté.

Les liaisons N–C du squelette guanidinate sont comprises entre 1,32 et 1,38 Å comparées à celles N–Me qui sont comprises entre 1,45 et 1,47 Å. La longueur moyenne N–C dans les pyridines est de 1,34 Å. Le squelette guanidinate du complexe **G2** semble posséder une certaine aromaticité et donc une délocalisation de la charge. Concernant les liaisons Ga–N, celles formant le ligand amidinate sont de 1,98 et 2,16 Å tandis celle du ligand amido est de 1,86 Å. Ainsi, la coordination des ligands guanidinate du complexe semble être de type XL, c'est-à-dire une participation du doublet supplémentaire d'un des deux azotes et d'un doublet non-liant du second azote.

2.1.1.2 Synthèse de complexes dissymétriques

Pour étendre la famille des complexes guanidinate de gallium, le carbodiimide tBu-N=C=N-Et a été sélectionné pour la dissymétrie qu'il introduit dans un complexe. Dans le cadre du développement d'un précurseur ALD, introduire du désordre moléculaire permettrait d'améliorer leur volatilité et impacter la réactivité en surface (Figure 2-7).

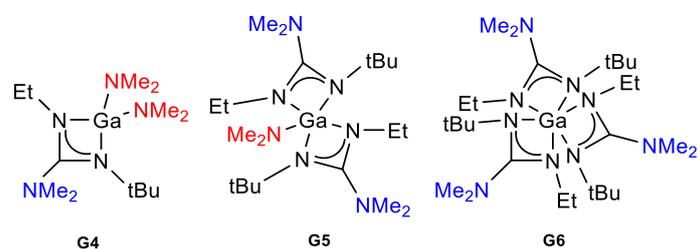


Figure 2-7: Complexes dissymétriques guanidinate de gallium ciblés

Comme précédemment, le spectre RMN ^1H de complexe guanidinate tels que **G4**, **G5** et **G6**, devrait être trois singulets pour les groupements amido et terbutyle, ainsi qu'un quadruplet et triplet pour le substituant éthyle. Le rapport des intégrations pour les groupements amido bleus et rouges, permet de différencier les différents complexes. Ainsi le rapport est de 0,5 pour **G4** tandis qu'il est de 2 pour **G5**. Les substituants sont toujours équivalents dans les complexes **G5** et **G6**.

Trois expériences ont ainsi été réalisées pour synthétiser ces complexes en variant le nombre d'équivalents de carbodiimide dissymétrique. Après intégration des différents pics, le produit commun aux trois expériences, possède un rapport de 2 entre les deux singulets à 1,38 et 2,52 ppm et correspond donc au complexe **G4** (Figure 2-8).

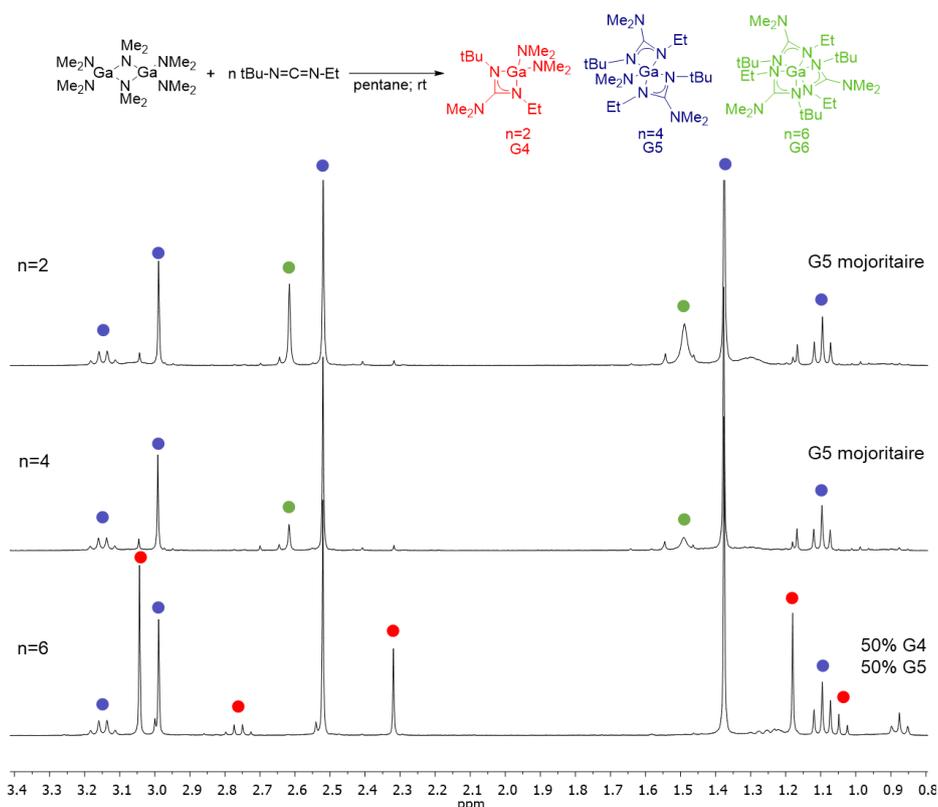


Figure 2-8: Superposition des spectres RMN ^1H des produits obtenus selon le nombre d'équivalents de carbodiimide dissymétrique introduits

Le complexe bis-guanidinate de gallium **G5** semble être le produit cinétique de la réaction. Le complexe mono-guanidinate **G4** est présent à hauteur de 50% dans l'expérience $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ 1:2 tBu-N=C=N-Et. Dans les deux autres expériences, le complexe **G5** est majoritaire et deux pics pourraient appartenir au complexe tris guanidinate **G6** aux alentours de 2,61 et 1,49 ppm (Tableau 2-3).

	CH_2Me			CH_2Me			CMe_3		CNMe_2		GaNMe_2	
	δ	^3J	H	δ	^3J	H	δ	H	δ	H	δ	H
G4	2,76	7,2	2	1,05	7,2	3	1,18	9	2,12	6	3,04	12
G5	3,15	7	4	1,10	7	6	1,38	18	2,52	12	2,99	6
G6	-	-	6	-	-	9	1,49	27	2,62	18		

Tableau 2-3: Tableau rapportant les déplacements chimiques δ (ppm), les couplages ^3J (Hz) et les intégrations pour les complexes **G4**, **G5** et **G6**

La réaction entre le carbodiimide tBu-N=C=N-Et et le précurseur de gallium $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ est peu sélective, néanmoins, aucune trace du précurseur de gallium ou du carbodiimide dissymétrique n'est présente dans les expériences décrites impliquant une conversion totale des réactifs.

Ainsi, il semble à nouveau difficile de contrôler la formation de complexe guanidinate de gallium via le nombre d'équivalent de carbodiimide et le complexe bis-guanidinate est le complexe majoritaire formé.

2.1.2 Etude de la formation des complexes guanidates symétriques **G1**, **G2**, **G3**

Afin de comprendre les problèmes de sélectivité observés, une étude approfondie sur la formation des complexes a été menée en réalisant les réactions dans des tubes de Young avec le benzène deutéré comme solvant pour un suivi RMN ^1H . Les réactions entre le DIC et le dimère de gallium ont été choisies pour les résultats déjà établis. Le benzène deutéré possède des propriétés structurales les plus proches du pentane parmi ceux disponibles commercialement. Cette méthode nécessite des masses pesées de l'ordre de quelques milligrammes afin de ne pas saturer le signal en RMN ^1H . Une incertitude existe donc sur le respect des équivalents lors des expériences.

Dans le cas de l'expérience pour former le complexe **G1**, plusieurs jours et différents traitements thermiques ont été nécessaires pour l'obtenir majoritairement. Le complexe **G2** est le premier à apparaître. Après un premier traitement thermique à 45 °C, les pics significatifs du complexe **G1** sont présents. Un dernier traitement thermique à 70 °C en dessous du point d'ébullition du benzène, permet une conversion presque totale vers le complexe **G1**. L'équilibre atteint, le complexe **G1** reste majoritairement même après un retour à température ambiante. Le complexe **G2** se transformant progressivement en complexe **G1**, existe toujours à l'état de trace (Figure 2-9).

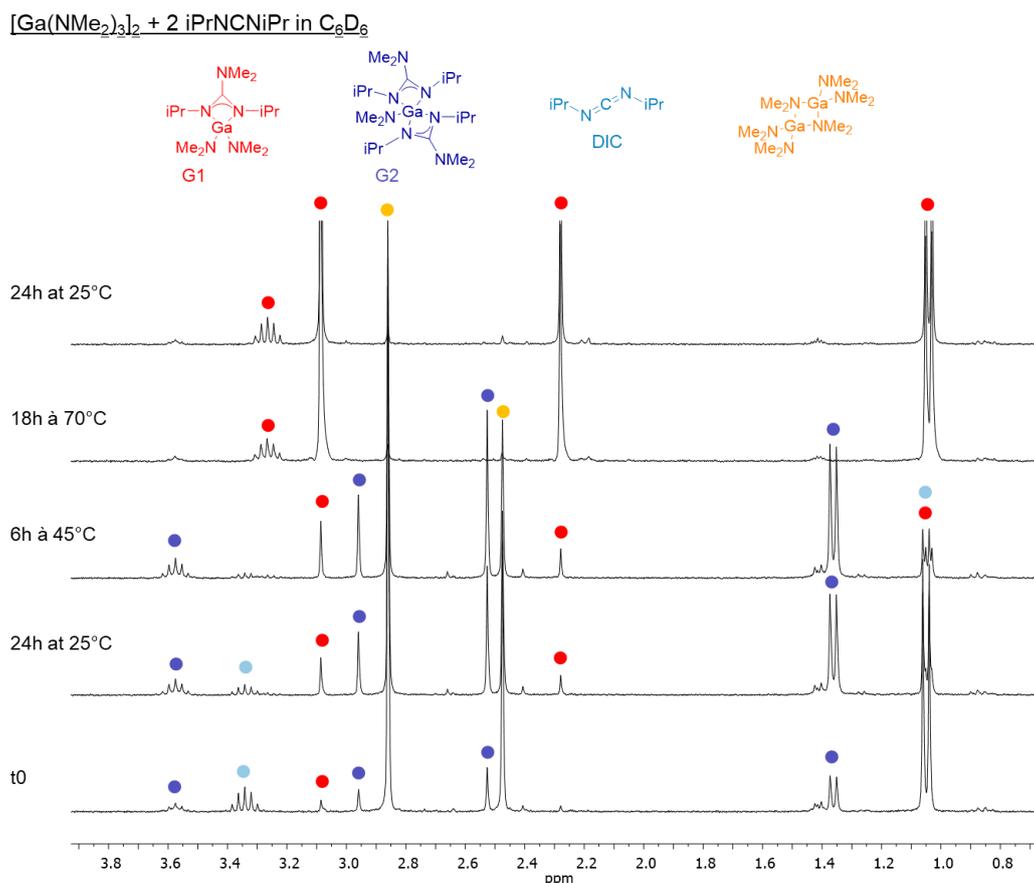


Figure 2-9: Superposition des spectres RMN ^1H superposés de la réaction en tube de Young de $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2 + 2 \text{ DIC}$ après différents traitements thermiques

L'expérience du précurseur de gallium en présence de quatre équivalents de DIC conduit à la formation du complexe souhaité, **G2**. Le premier complexe à apparaître est également **G2**. Une conversion totale est atteinte à température ambiante pour le former contrairement à son homologue **G1**. Les traces de DIC à 25 °C s'expliquent par les faibles quantités manipulées pouvant entraîner un excès. Néanmoins, les différents traitements thermiques conduisent à une désinsertion d'un équivalent DIC, les pics caractéristiques du complexe **G1** et de DIC non-coordiné apparaissent dès le premier traitement à 45 °C. Augmenter la température du traitement thermique à 70 °C accentue davantage le phénomène (Figure 2-10).

Finalement, le complexe **G2** semble légèrement instable thermiquement et subit une décomposition pour former le complexe mono-guanidinate **G1** et du DIC non-coordiné.

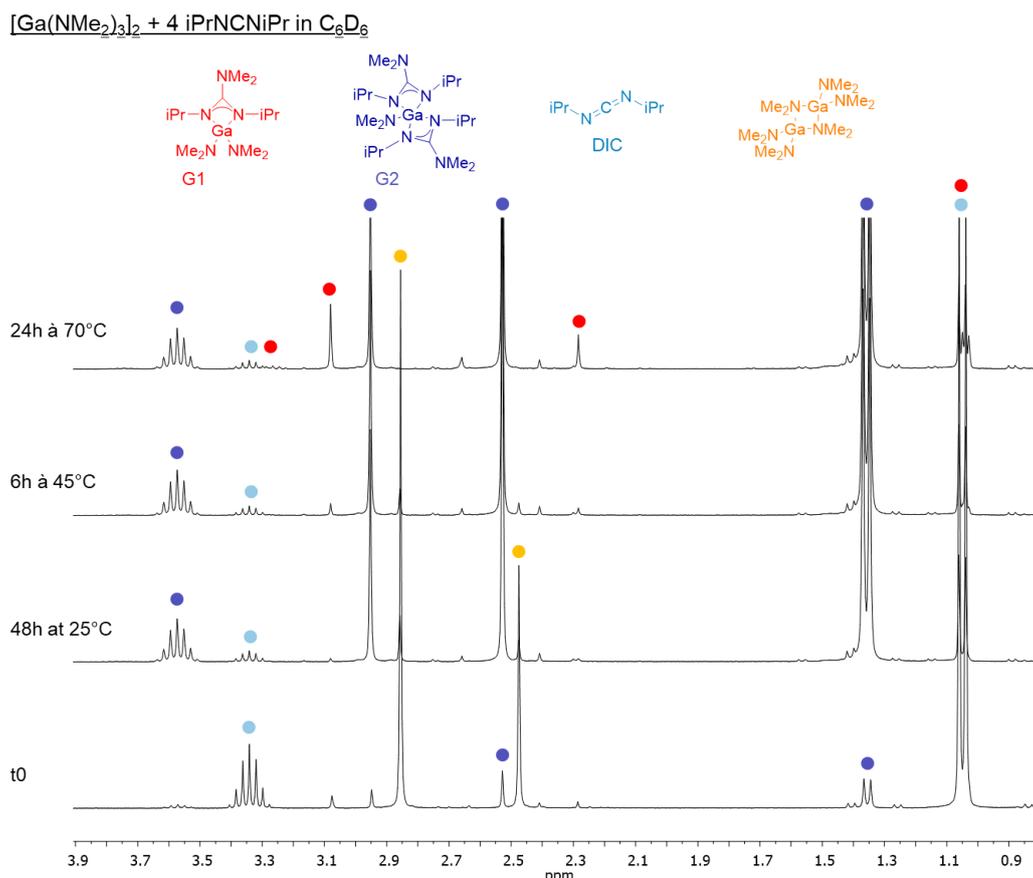


Figure 2-10: Superposition des spectres RMN 1H superposés de la réaction en tube de Young de $[Ga(NMe_2)_3]_2 + 4$ DIC après différents traitements thermiques

Dans le cas de l'expérience pour former le complexe **G3**, un mélange du complexe **G2** et du DIC non-coordiné est obtenu. A nouveau, le complexe **G2** est le premier complexe à se former à température ambiante. Le tube de Young est soumis à divers traitements thermiques afin de tirer l'équilibre vers la formation du complexe **G3**. De même que précédemment, le traitement thermique à 70 °C conduit à la décomposition du complexe **G2** et donc l'apparition du complexe **G1** en solution (Figure 2-11).

Le complexe **G3** ne s'est pas formé en dépit des traitements thermiques et du temps de l'expérience.

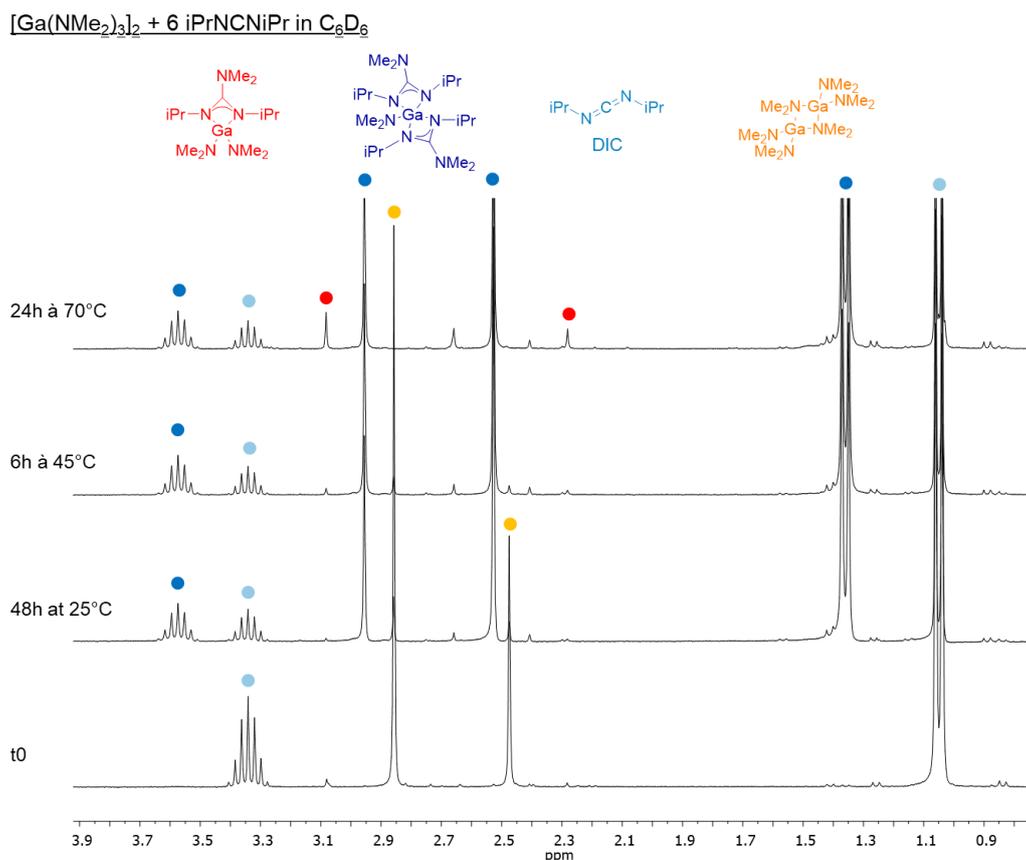


Figure 2-11: Spectres RMN 1H superposés de la réaction en tube de Young de $[Ga(NMe_2)_3]_2 + 6 \text{ DIC}$ après différents traitements thermiques

A l'instar des expériences réalisées avec son homologue dissymétrique, le complexe **G2** se forme en premier dans les réactions après 24h à température et pression normales. Suite à différents traitements thermiques des tubes de Young, il est possible de former préférentiellement le complexe **G1**.

Cette méthode de synthèse de complexes guanidinate de gallium sur très petites quantités semble valider. Des résultats similaires sont obtenus lors de leurs synthèses sur plusieurs grammes de produits.

Comparaison, similitudes et différences observées avec la publication de Barry et al.⁵⁸

La publication⁵⁸ mentionne l'obtention de complexes isolés purs. Les spectres RMN 1H de ces composés disponibles dans rapport de Amanda P. Kenney,¹⁴⁴ sont difficilement lisibles et ne permettent pas de relever les signaux de potentielles impuretés. Les trois complexes semblent être en équilibre les uns avec les autres. Ainsi, lors de la synthèse du complexe **G1**, le complexe **G2** est une impureté inhérente de la synthèse et réciproquement, le complexe **G1** l'est pour le complexe **G2**.

Le mécanisme réactionnel proposé indique le complexe **G3** comme produit cinétique de la réaction. Ce dernier subirait une désinsertion d'un ou plusieurs ligands guanidinate pour former les complexes **G1** et **G2**.

Ici, le complexe **G2** semble être le produit cinétique tandis que le complexe **G1** est un produit thermodynamique de la réaction. Dans les trois expériences présentées précédemment, le complexe **G2** se forme en premier. Similaire à la publication,⁵⁸ le complexe **G1** nécessite davantage de temps de réaction que les deux autres complexes de gallium. Le complexe **G3** semble très difficile à synthétiser dans les conditions présentes et il a été impossible de l'isoler a contrario de la publication.⁵⁸

Le dimère $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ réagit avec le DIC pour former rapidement le complexe bis-guanidinate de gallium **G2**. Ce complexe subit ensuite un gain ou une perte d'un ligand guanidinate suivant le nombre d'équivalents ajoutés. Le mécanisme adapté de la publication de Barry *et al.*⁵⁸ pour la formation du complexe **G1** passerait par un intermédiaire doublement ponté (à la fois par le ligand guanidinate et un ligand amido) pour finalement former deux équivalents du complexe **G1**. Ce mécanisme est réversible, deux équivalents du complexe **G1** peuvent former le complexe **G2** si les conditions requises sont réunies (Figure 2-12).

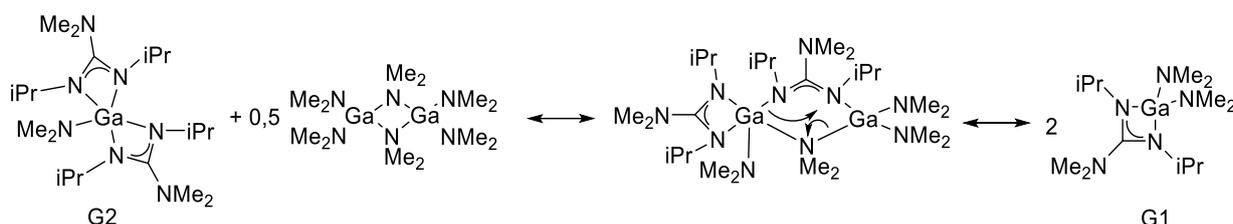


Figure 2-12: Mécanisme proposé pour la formation du complexe **G1** selon un mécanisme d'échange de ligand

La formation du complexe tris-guanidinate **G3** semble très défavorable stériquement. Les complexes **G1** et **G2** ont tout de même été synthétisés avec une pureté suffisante. Une étude de leur comportement thermique est nécessaire pour évaluer leur potentiel en tant que précurseurs ALD.

2.1.3 Etude du comportement thermique des complexes guanidinate de gallium **G1** et **G2**

Un précurseur ALD se doit d'être stable thermiquement à la température de transport et de dépôt. De plus, le critère de pureté est important lors de la synthèse de nouveau précurseur et de limiter la pollution du film en croissance.

Dans un effort de mimiquer des conditions en réacteur ALD, les complexes **G1** et **G2** ont été sublimés sous vide primaire aux alentours de 0,01 mbar et une température comprise entre 50 °C et 120 °C.

Cependant, l'analyse RMN ^1H des solides blancs sublimés et des solides restants, ont montré que les complexes **G1** et **G2** subissaient des changements structuraux.

Dans le cas de la sublimation du complexe **G1**, les pics caractéristiques du complexe **G2** apparaissent indiquant un gain d'un ligand dans la sphère de coordination du gallium. Ainsi un mélange des complexes **G1** et **G2** est obtenu avec plus de 30% molaire du complexe **G2**, suite à la sublimation (Figure 2-13).

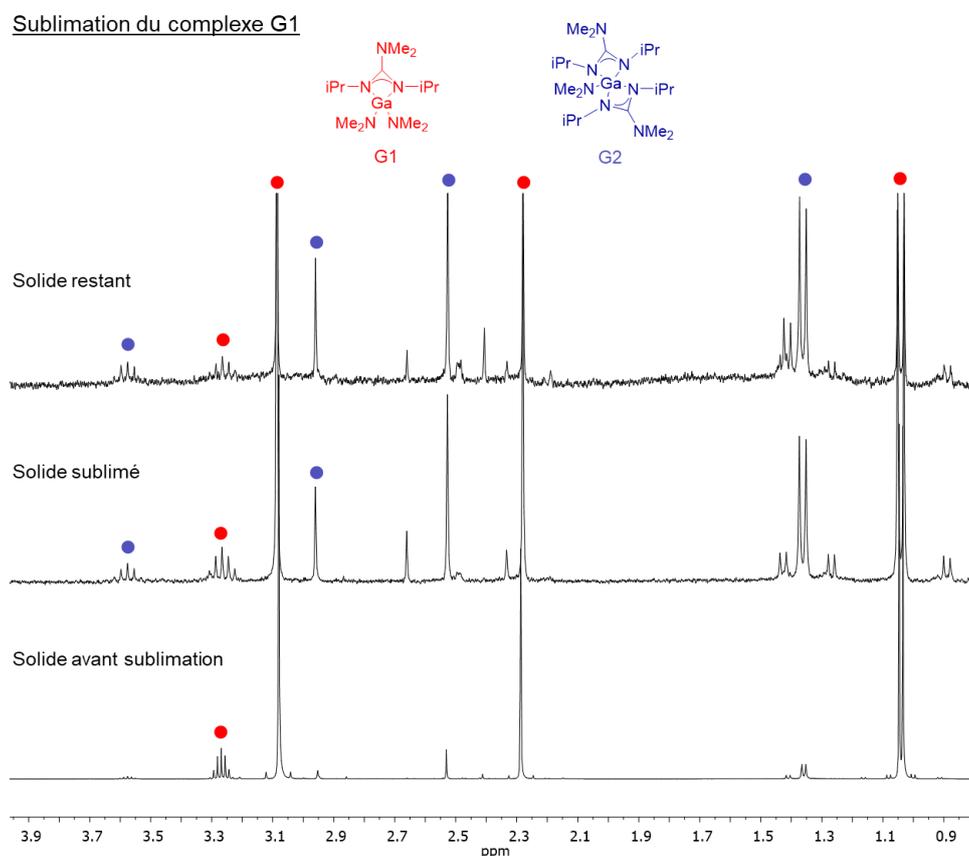


Figure 2-13: Superposition des spectres RMN ^1H du complexe **G1**, avant et après sublimation

La sublimation du complexe **G2** conduit à un produit moins pur. Les pics caractéristiques du complexe **G1** (surmontés d'une pastille rouge) apparaissent à hauteur de 5% molaire, indiquant une décooordination d'un ligand guanidinate du complexe **G2**. Un des intérêts de la sublimation est de purifier des composés. Ici, les pics correspondant à des impuretés sont accentués après sublimation. Le complexe **G2** reste le complexe guanidinate de gallium le plus stable thermiquement (Figure 2-14).

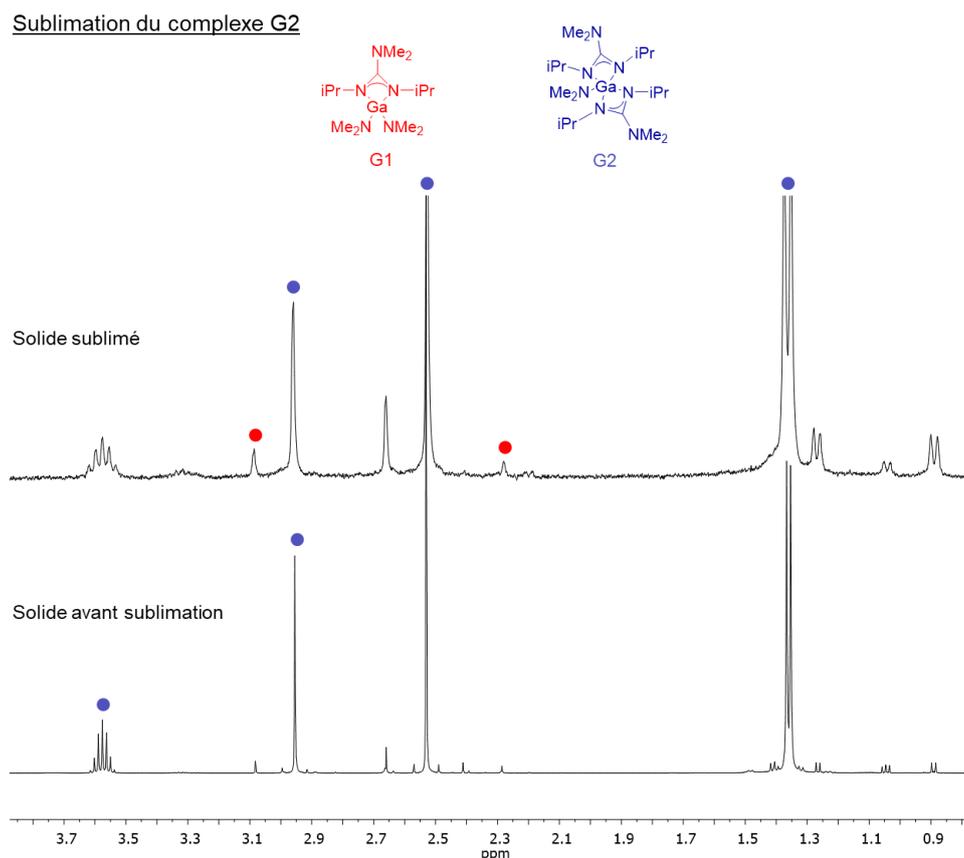


Figure 2-14: Superposition des spectres RMN ^1H du complexe **G2**, avant et après sublimation

Ainsi la réversibilité de la réaction d'insertion du carbodiimide dans une liaison M–N semble être un inconvénient majeur et disqualifier de tels composés comme précurseurs ALD.

2.1.4 Conclusions sur les complexes guanidates de gallium

La procédure de synthèse des complexes guanidates de gallium par insertion de carbodiimides dans le précurseur $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ est simple et permet la synthèse d'une série de complexes.

Néanmoins, les complexes **G1**, **G2** et **G3** semblent être en équilibres et sont difficiles à obtenir purs. La sublimation des composés **G1** et **G2** a révélé une faible stabilité thermique sous vide primaire dans des conditions douces de température. Seul le complexe **G2** montre une relative stabilité chimique et thermique dans des conditions douces de température et pression (Figure 2-57).

La tentative de synthèse des complexes **G3**, **G4** et **G6** semble confirmer cette instabilité notamment avec la formation majoritaire du complexe bis-guanidate **G5** sur les complexes **G4** et **G6**.

Une réorganisation structurale se produit dans des conditions douces de température. La réversibilité de l'insertion d'un carbodiimide diminue leur attraction en tant que précurseur ALD. Les complexes guanidates de gallium ne pourraient sans doute pas être transportés intacts jusque dans le réacteur ALD, lieu des réactions en surface. Une décomposition préliminaire augmenterait les risques de pollution durant la croissance d'un film.

Ainsi les travaux sur les complexes guanidates n'ont pas été poursuivis au profit de leurs homologues amidates.

2.2 Complexes amidinates de gallium

Les complexes guanidines de gallium ne respectant pas le critère de stabilité thermique nécessaire pour être un précurseur ALD, ont été abandonnés au profit des complexes amidinates de gallium. Il a été choisi de s'appuyer sur la publication de Dagorne *et al.* dans laquelle plusieurs complexes ont été décrits.⁹⁴ Une voie de synthèse modulable a été développée et a permis la synthèse d'une série de complexes amidinates de lithium et de gallium caractérisés par spectroscopie (RMN ¹H et ¹³C) (Figure 2-15).

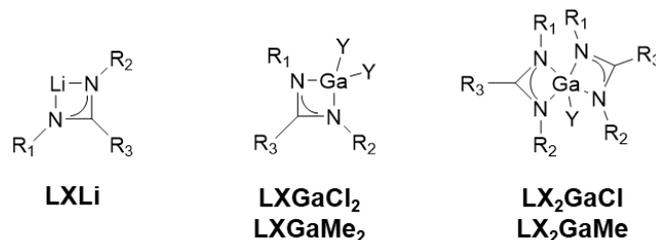


Figure 2-15: Structures générales des complexes amidinates synthétisés dans ce chapitre
($R_1, R_2 = iPr, tBu$; $R_3 = Me, tBu, nBu, sBu$ et $Y = Cl, Me$)

Des analyses par DRX et par ATG/DSC de certains complexes amidinates de gallium complètent les analyses spectroscopiques et permettent d'accéder à certaines propriétés physico-chimiques des complexes synthétisés, notamment leurs volatilité et stabilité thermique.

L'ensemble de ces analyses a pour but de permettre une approche systémique sur le potentiel des complexes amidinates de gallium en tant que précurseur ALD. Ainsi, l'évaluation qualitative du comportement thermique des complexes, observée durant les purifications, est appuyée par les analyses par TG/DSC. Les déplacements chimiques observés en spectroscopies et les structures des complexes à l'état cristallin sont autant de caractérisations nécessaires sur le comportement des complexes dans différents états pour atteindre une certaine maturité dans le domaine des précurseurs ALD. Enfin, l'ensemble des tendances observées permettent d'étudier le système et comprendre au mieux, les facteurs régissant la volatilité et la stabilité thermique de ces composés.

2.2.1 Développement d'une procédure de synthèse de complexes amidinates de gallium

A partir de la publication de Dagorne *et al.*⁹⁴, un protocole de synthèse modulable a été établi pour répondre à l'un des objectifs : développer une famille de complexes amidinate de gallium différant de par leur masse moléculaire, leur encombrement stérique ou encore de par leur dissymétrie (Figure 2-152).

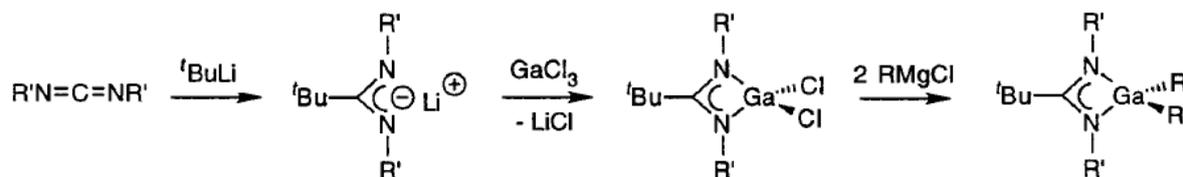


Figure 2-16: Reproduction de la voie de synthèse développée par Dagorne *et al.*⁹⁴
($R' = iPr, Cy, tBu$ et $R = Me, Ch_2Ph, Et$)

A la différence de la procédure décrite par Dagonne, de nombreux organolithiens ont été utilisés lors de la synthèse des complexes amidinate de lithium (1^{ère} étape), permettant de varier les effets stériques induits par ce substituant. Le nombre d'équivalent de ce dernier a été varié lors de la 2^{ème} étape permettant d'augmenter le nombre de complexes de gallium possibles. Chaque complexe amidinate a été caractérisé après leur purification, par RMN ¹H et ¹³C.

La Figure 2-17 résume le schéma réactionnel des différentes voies de synthèse pour obtenir les complexes amidinates de gallium. A partir d'un complexe amidinate de lithium, quatre complexes amidinates de gallium peuvent être synthétisés (Figure 2-17).

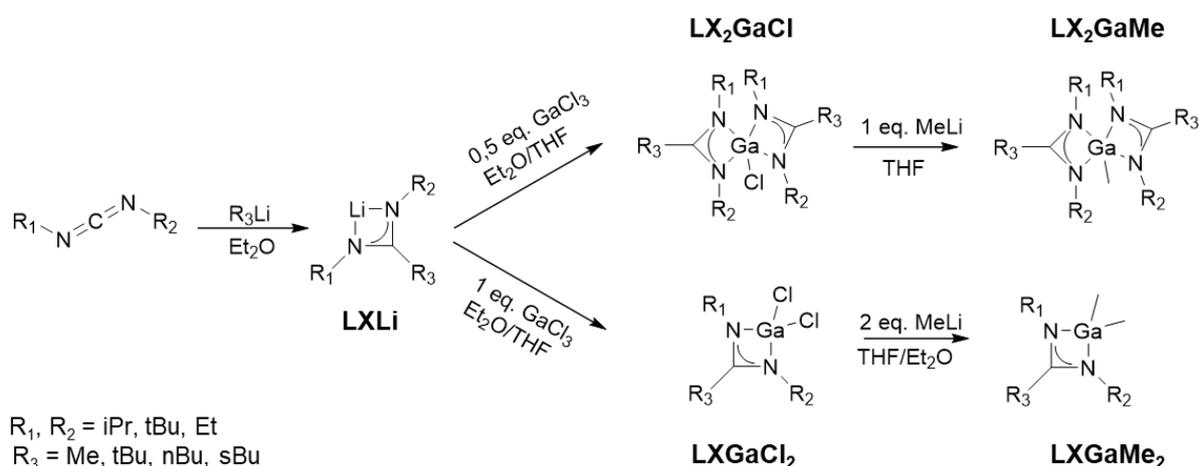


Figure 2-17: Protocole général développé pour la synthèse de complexes amidinate de gallium

2.2.1.1 Synthèse des complexes amidinates de lithium

Ces premiers complexes amidinates ont été synthétisés selon la publication de Coles *et al.*⁸⁵ Un équivalent de carbodiimide est mis à réagir avec un équivalent de l'organolithien dans le diéther à 0 °C. Les solides obtenus peuvent être lavés au pentane si une faible solubilité dans le pentane est observée. Ceci correspond à la méthode de synthèse (i) présentée précédemment (1.3.3.1) (Figure 2-18).

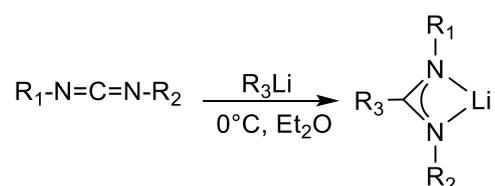


Figure 2-18: Schéma réactionnel de la synthèse des complexes amidinate de lithium (R_1 , R_2 et R_3 = alkyles)

Synthèses de nouveaux complexes de gallium

Plusieurs carbodiimides et organolithiens ont été sélectionnés pour développer ce protocole et constituer une base suffisante pour la famille de complexes de gallium en développement (Tableau 2-4). L'encombrement stérique, la masse molaire ou encore la dissymétrie qu'ils induisent sont autant de paramètres différents que posséderont les complexes de gallium.

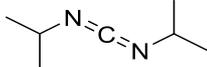
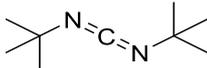
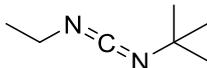
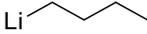
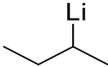
Carbodiimides	Diisopropylcarbodiimide (DIC)		Molécule symétrique Chaines ramifiées Substituants encombrants
	Ditertbutylcarbodiimide		Molécule symétrique Chaines ramifiées Substituants très encombrants
	1-tertbutyl-3-éthylcarbodiimide		Molécule dissymétrique Et = linéaire, peu encombrant tBu = ramifié, très encombrant
Organolithiens	Méthyllithium	Li—	Léger
	n-butyllithium	Li— 	Lourd Linéaire
	Secbutyllithium		Lourd Ramifié et dissymétrique
	Tertbutyllithium		Lourd Ramifié

Tableau 2-4: Réactifs utilisés pour développer les complexes amidinates de lithium

Il est donc possible de synthétiser 12 complexes amidinate de lithium ; seulement 10 ont été synthétisés pour des raisons logistiques, avec des rendements moyens à bons (R = 49 à 93%). Ils ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C de par les empreintes moléculaires différentes des substituants et les effets qu'ils induisent en plus de la complexation au centre métallique lithium.

Un groupement tertbutyl (tBu) se distingue par un singulet intégrant pour neuf hydrogènes d'un groupement isopropyl (iPr) possédant deux signaux, un multiplet et un doublet, intégrant respectivement pour un et six. Ces derniers motifs possèdent une constante de couplage de $^3J_{H-H} = 6-7$ Hz.

A titre d'exemple, les spectres du diisopropylcarbodiimide (DIC) et du complexe amidinate de lithium **L1Li** correspondant sont superposés (Figure 2-19). Le réactif et le produit possèdent des signaux différents. Les constantes de couplages observées sont similaires, aux alentours de 6 Hz.

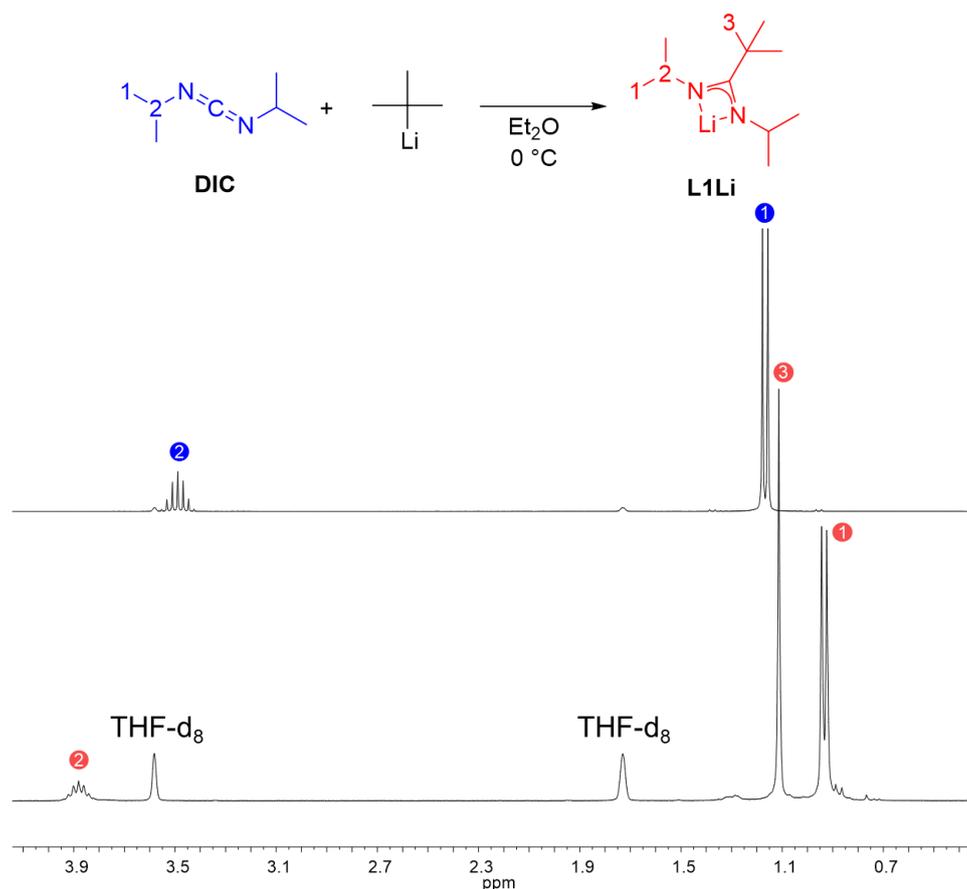


Figure 2-19: Différences observées en RMN 1H entre un carbodiimide et un amidinate
Superposition des spectres RMN 1H de DIC et du complexe **L1Li**

Outre l'apparition d'un singulet correspondant au groupement tBu, les signaux appartenant aux groupements iPr sont toujours équivalents car le complexe est symétrique. Du fait de la délocalisation électronique sur le squelette NCN, des différences de déplacements chimiques sont observées entre le complexe **L1Li** et le DIC (Tableau 2-5).

	H _C Me ₂			H _C Me ₂			CtBu	
	δ (ppm)	3J (Hz)	H	δ (ppm)	3J (Hz)	H	δ (ppm)	H
DIC	3,33	6,4	2	1,04	6,4	12		
L1Li	3,88	6,0	2	0,93	6,0	12	1,11	9

Tableau 2-5: Déplacements chimiques RMN 1H de DIC et du complexe **L1Li**

Ainsi, il est possible de distinguer facilement et rapidement, la formation de complexes amidinates de lithium par un suivi RMN ^1H . Le Tableau 2-6 présente l'ensemble des complexes **LXLi** qui ont pu être synthétisés à partir des réactifs présentés Tableau 2-4 ainsi que les déplacements chimiques de leurs substituants.

Les analyses RMN ^{13}C viennent compléter la caractérisation et confirment la nature de l'espèce formée mais également la pureté de l'échantillon. La superposition des complexes **LXLi** synthétisés à partir de DIC révèle des déplacements chimiques différents pour chaque espèce et notamment le déblindage du carbone endocyclique $\Delta\delta \sim 30$ ppm (Figure 2-20). Le déplacement chimique du carbone en α du substituant iPr est aux alentours de $\delta \sim 50$ ppm. Tous les pics ont été attribués dans la partie expérimentale.

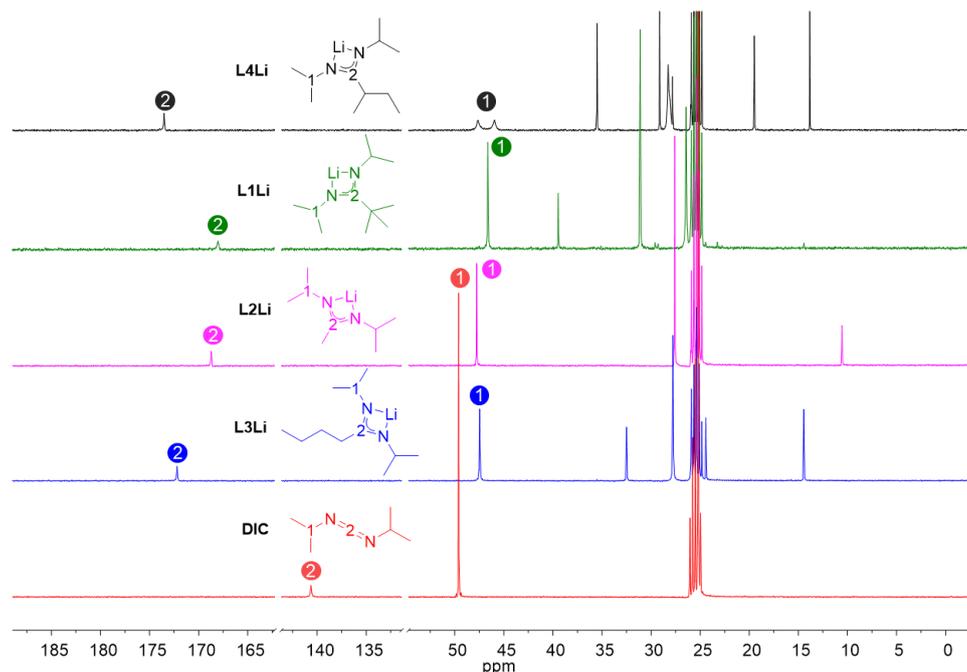
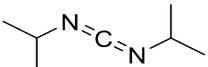
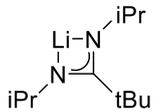
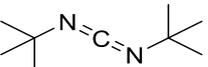
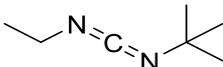
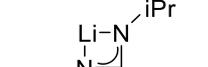
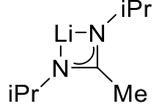
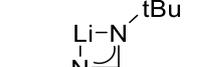
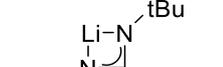
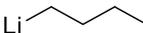
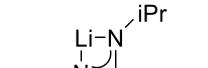
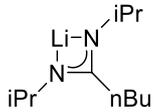
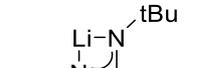
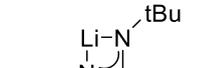
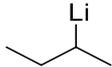
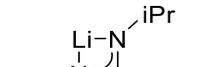
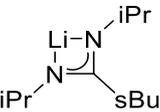


Figure 2-20: Différences observées en RMN ^{13}C entre complexes amidinates de lithium et carbodiimide
Superposition des spectres RMN ^{13}C de DIC, **L1Li**, **L2Li**, **L3Li** et **L4Li**

Tableau 2-6: Récapitulatif des complexes amidinates de lithium $LXLi$ synthétisés

		CARBODIIMIDES							
ORGANOLITHIENS									
		L1Li ; R = 85%	L5Li ; R = 49%		L8Li ; R = 88%				
		tBu	iPr	CtBu	NtBu	CtBu	NtBu	Et	
	RMN 1H δ (ppm)	1,11	3,89; 0,92	1,15	1,29	1,15	1,34	3,56; 1,05	
									
		L2Li ; R = 93%	L6Li ; R = 60%		L9Li ; R = 89%				
		Me	iPr	Me	tBu	Me	tBu	Et	
	RMN 1H δ (ppm)	1,73	3,43; 0,93	1,94	1,11	1,85	1,14	3,05; 0,94	
									
		L3Li ; R = 59%	L7Li ; R = 67%		L10Li ; R = 82%				
nBu		iPr	nBu	tBu	nBu	tBu	Et		
RMN 1H δ (ppm)	2,21; 1,41; 0,95	3,46; 0,95	2,29; 1,66; 1,33; 0,91	1,12	2,30; 1,52; 1,36; 0,95	1,14	3,08; 0,95		
									
	L4Li ; R = 73%								
	sBu	iPr							
RMN 1H δ (ppm)	2,84; 1,73/1,56; 1,20; 0,91	3,87/3,37; 0,91							

Le complexe amidinate de lithium **L4Li** est le seul perdant la symétrie à l'échelle de temps RMN. Les protons 2 et 3 en α des substituants *i*Pr sont non-équivalents ($\Delta\delta = 0,5$ Hz) et peu résolus tandis que les protons 6 du substituant *s*Bu sont diastéréotopiques se traduisant par un doublet de multiplet $\delta = 1,53$ ppm et $\delta = 1,73$ ppm (Figure 2-21).

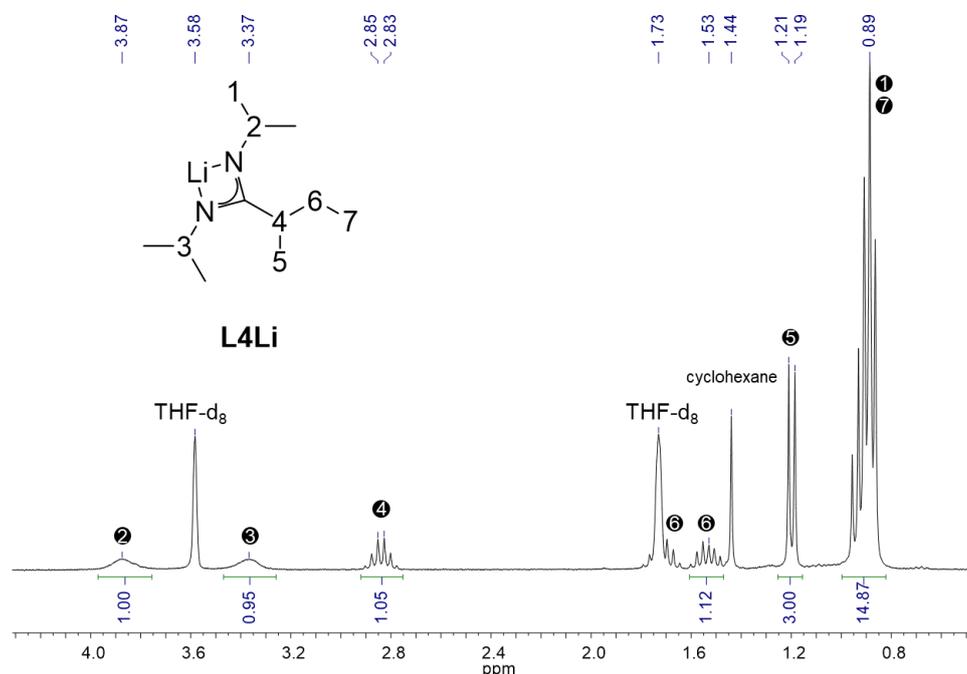


Figure 2-21: Spectre RMN ^1H du complexe non-symétrique **L4Li** entraînant une non-équivalence des protons 2 et 3

Les analyses RMN ^1H de **L7Li** et **L10Li** ont révélé un motif particulier pour les protons portés par le carbone en α du carbone du squelette de l'amidinate appartenant au substituant *n*Bu [$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{Me}$]. Ce dernier n'est pas présent dans l'analyse du complexe **L3Li** indiquant un effet engendré par la présence d'un substituant latéral encombrant *t*Bu (Figure 2-22). De tels composés ont été publiés notamment par le groupe de Gordon *et al.*¹⁴⁵ Les spectres étant absents dans ces publications, le motif est décrit comme un multiplet.^{146,147}

Une possible explication serait une déformation d'un doublet de triplet avec $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 16,7$ Hz et $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 4,0$ Hz. Cette coalescence demeure dans la gamme de température $T = -80$ à 60 °C.

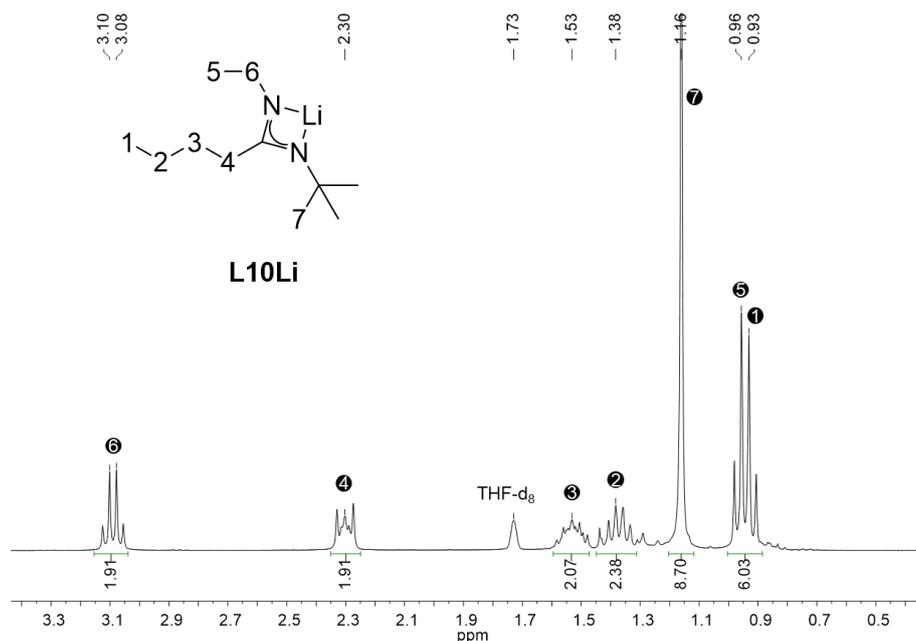


Figure 2-22: Spectre RMN ^1H du complexe **L10Li** avec son motif particulier pour les protons en position 4

2.2.1.2 Synthèse des complexes amidinates de gallium chlorés

Les complexes amidinate de lithium subissent une transmétallation par le trichlorure de gallium (1.3.3.2.3). Les travaux de Dagonne *et al.*⁹⁴ ont été adaptés aux complexes amidinate de lithium développés précédemment (1.3.3.2.3).

Néanmoins, après de nombreux essais, un problème de sélectivité récurrent a conduit à tester des solvants alternatifs. Lors de la synthèse de **L2GaCl₂**, son homologue bis-amidinate **L₂GaCl** est également présent avec le diéthylether ou le toluène comme solvant de réaction (Figure 2-23).

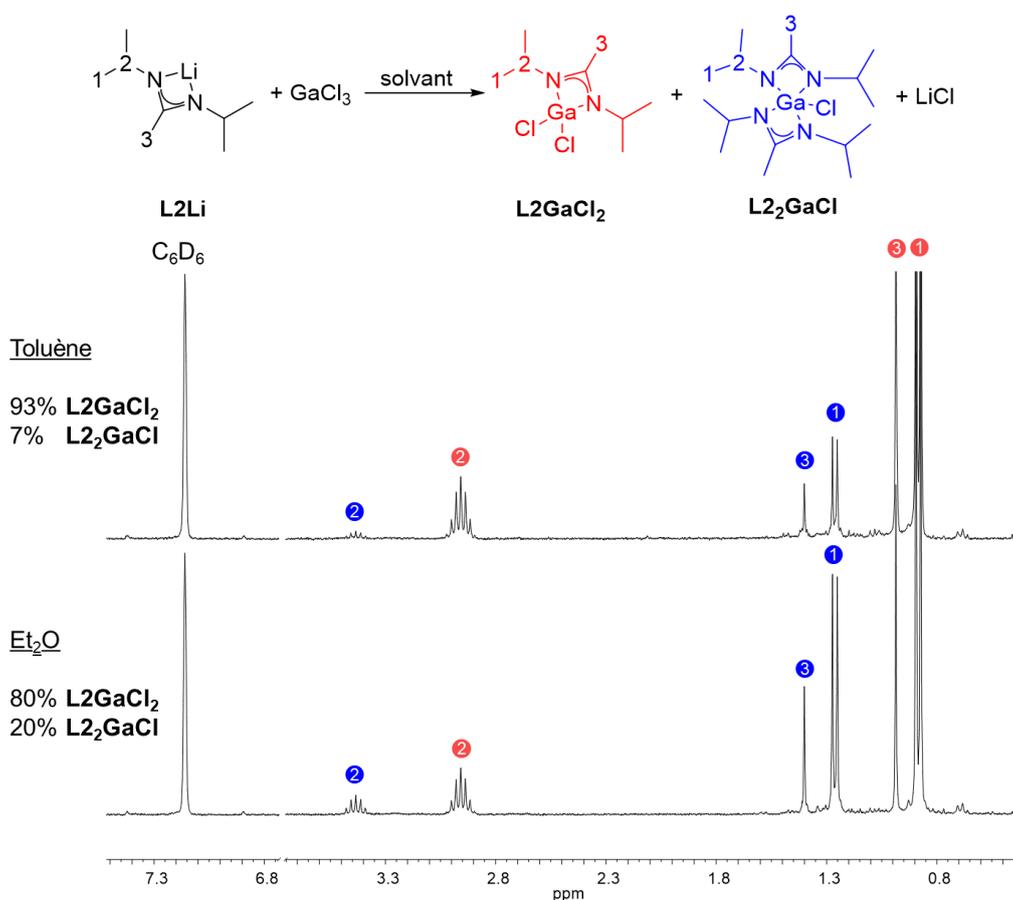


Figure 2-23: Effet du solvant dans la synthèse des complexes amidinates de gallium chlorés
 Superposition des spectres RMN 1H de L_2GaCl_2 après réaction dans le diéthylether ou le toluène (équation chimique non-équilibrée)

Le remplacement du diéthylether au toluène a permis d'améliorer la sélectivité. Néanmoins, le manque de contrôle dès la deuxième étape de la voie de synthèse peut causer des problèmes à la fois de rendement mais également de pureté. Il est ainsi nécessaire d'anticiper ce problème de sélectivité en amont afin d'optimiser les paramètres de réaction.

2.2.1.2.1 Méthode d'investigation des complexes amidinates de gallium

Les premières synthèses ayant révélées un effet du solvant, il a été décidé d'effectuer la synthèse du complexe L_2GaCl_2 dans des expériences en tubes RMN de Young. Ces derniers permettent un suivi de réaction en temps réel, l'utilisation de quantités infimes de réactifs et également étudier les effets directs du solvant et de la température sur la réaction.

Il est possible en théorie de développer deux complexes amidinates de gallium chlorés à partir de chaque complexe amidinate de lithium, soit 20 complexes.

Le diéthylether et le toluène étant peu coordinants, les tests ont été fait dans le tétrahydrofurane deutéré (THF- d_8). Bien que ce dernier soit onéreux, il est connu pour solubiliser la plupart des composés organométalliques et sa capacité à se coordiner aux centres métalliques et faciliter les complexations.¹⁴⁸ Certains résultats avec le THF- d_8 étant difficilement interprétables, du toluène (Tol- d_8) et benzène (C_6D_6) deutérés ont également été utilisés pour tenter de comprendre la formation des complexes.

De par les expériences précédentes et le chapitre sur les complexes guanidates, il a été décidé de se concentrer sur les possibles complexes mono et bis-amidinates plutôt que les

tris-amidines. En effet, ces derniers ne semblent pas être des produits cinétiques et seront par nature, moins volatiles que leurs homologues mono et bis-amidines. Par conséquent, seulement deux tubes de RMN de Young sont préparés pour étudier les formations des complexes **L2GaCl₂** et **L₂GaCl** (Figure 2-24).

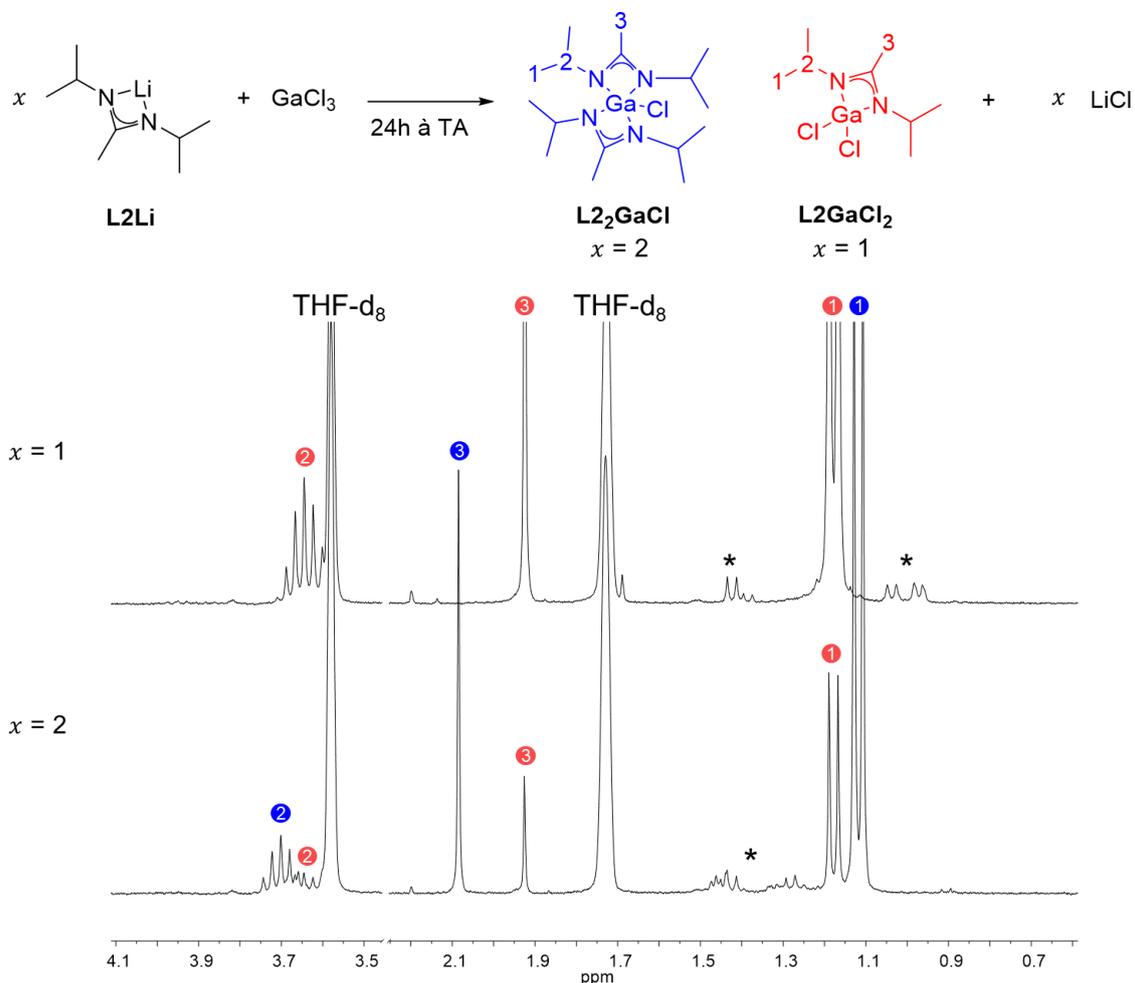


Figure 2-24: Superposition des spectres RMN ^1H après réaction de 1 ou 2 équivalents du complexe **L2Li** avec GaCl_3 dans le THF- d_8 (les pics surmontés d'un astérisque ne sont pas attribués)

Après 24 h à température ambiante, les produits thermodynamiques respectifs selon le nombre d'équivalents sont obtenus. Il semble ainsi possible de former sélectivement les complexes **L2GaCl₂** et **L₂GaCl** selon le nombre d'équivalents. La présence du complexe **L2GaCl₂** dans le tube $x = 2$ peut s'expliquer par l'incertitude inhérente liée aux faibles quantités manipulées.

Dans le cas des complexes **L1Li**, **L3Li**, **L6Li** et **L7Li**, le complexe bis-amidinate de gallium **LX₂GaCl** est le produit cinétique quel que soit le nombre d'équivalent **LXLi** par rapport à GaCl₃. Les spectres sont superposables, il ne reste pas de ligand amidinate coordonné au lithium (Figure 2-25).

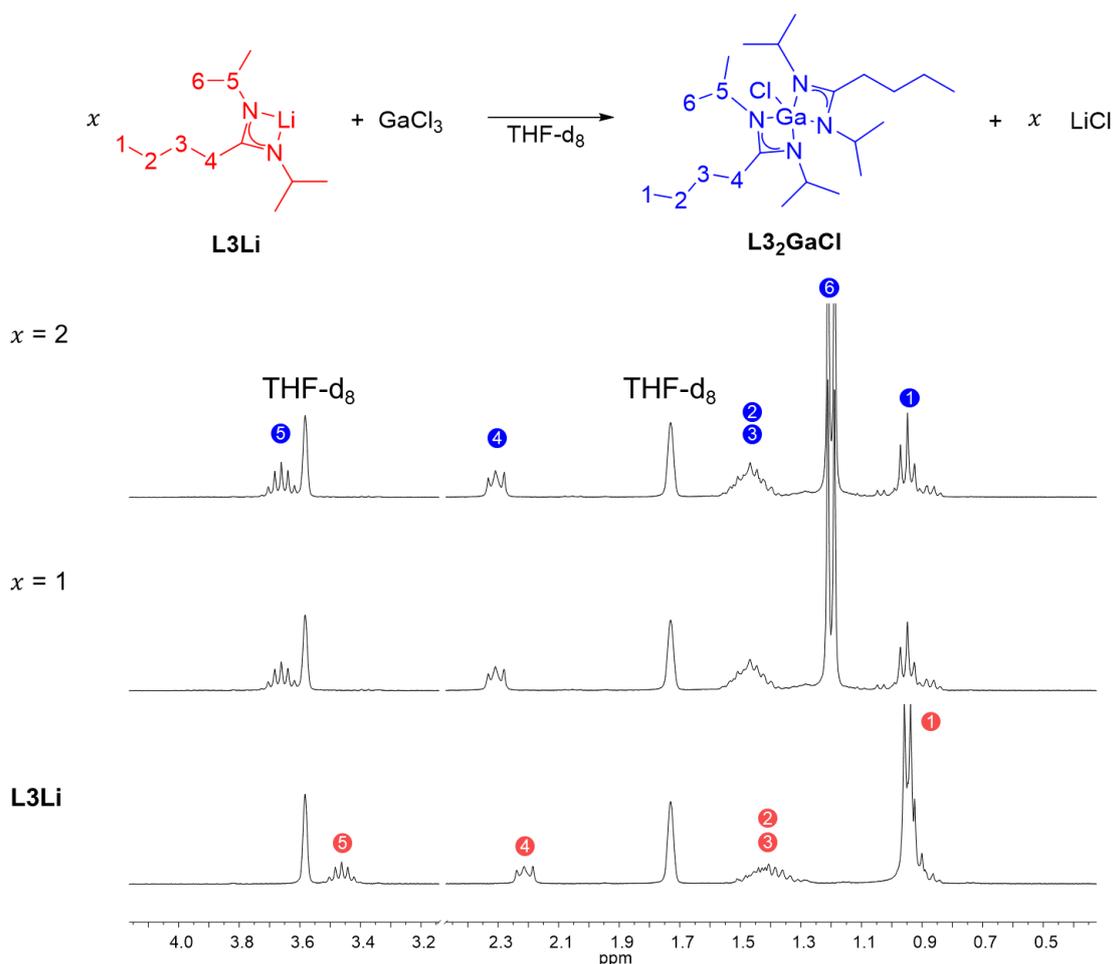


Figure 2-25: Superposition des spectres RMN ¹H après réaction de 1 ou 2 équivalent du complexe **L3Li** et GaCl₃ dans le THF-d₈, conduisant à la formation du complexe **L3₂GaCl**

Les tubes ont été également chauffés aux alentours de 70 °C ($T > T_{\text{eb THF}}$) afin de s'intéresser à la stabilité des produits formés et également pour repérer un possible équilibre entre les complexes mono et bis-amidates de gallium comme observés avec leurs homologues guanidates. Chauffer les tubes plusieurs nuits d'affilées n'a révélé que très peu de changement structurel pour la majorité. Ceci indique une relativement bonne stabilité des complexes amidates de gallium chlorés en solution.

Dans le cas de l'expérience **L6Li** : GaCl₃ 1:1, un équilibre entre le mono et le bis-amidinate de gallium existe. Le complexe **L6GaCl₂** est très faiblement présent à température ambiante (ta). Chauffer permet de déplacer l'équilibre et d'augmenter le ratio mono/bis de 0,06 à 0,41 (Figure 2-26).

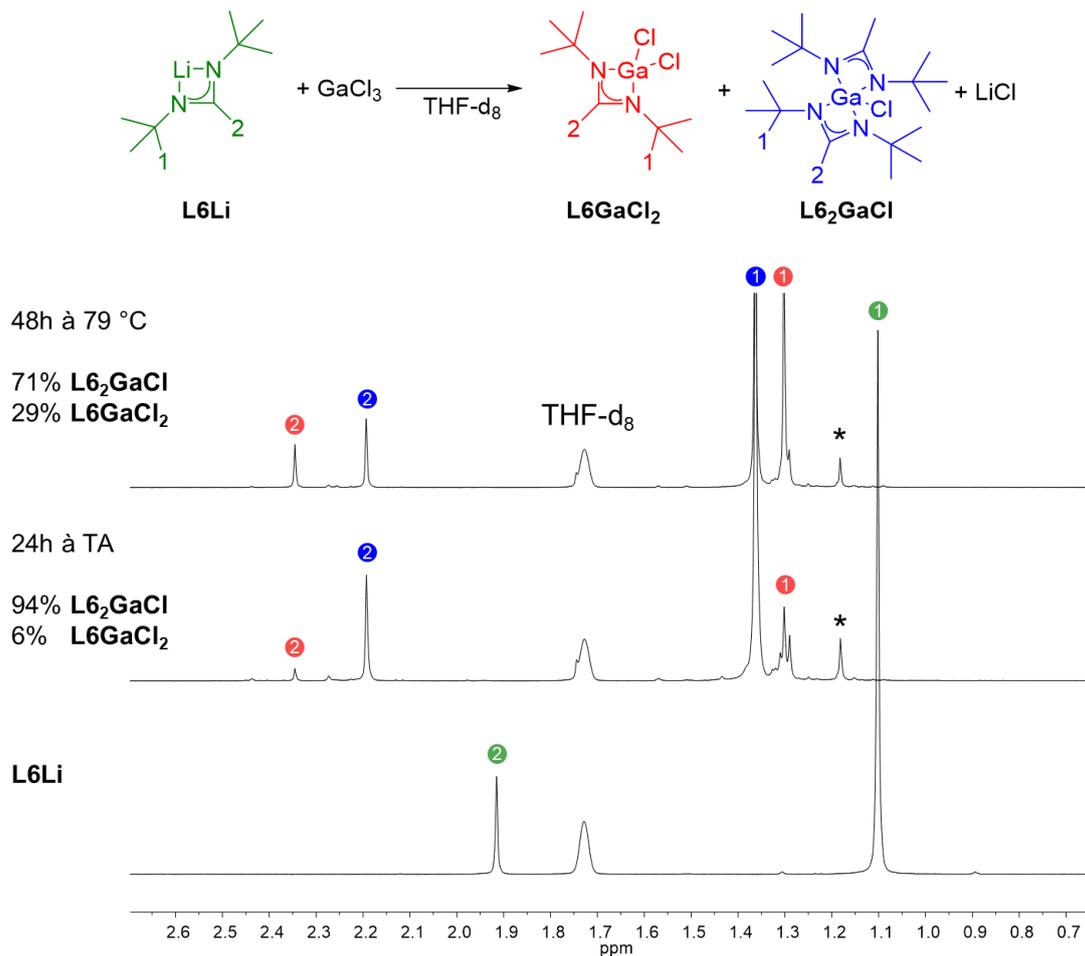


Figure 2-26: Equilibre présent entre les complexes **L6GaCl₂** et **L₆₂GaCl**
 Superposition des spectres RMN ¹H du complexe **L6Li** et du tube de Young après réaction de ce dernier avec un équivalent de GaCl₃ (les pics surmontés d'un astérisque ne sont pas attribués et l'équation chimique est non équilibrée)

A l'inverse, il est parfois difficile d'insérer deux ligands amidinates dans la sphère de coordination du gallium. C'est le cas des complexes **L4Li**, **L9Li** et **L10Li**. Les pics caractéristiques du complexe amidinate de lithium sont encore présents lorsque deux équivalents de ce dernier sont utilisés. Les effets stériques semblent expliquer cette tendance à coordiner un seul ligand amidinate plutôt encombré au centre gallium. Chauffer n'a pas permis de former le complexe bis-amidinate.

Un produit commun pour les expériences sur le complexe **L9Li** est obtenu qu'importe le nombre d'équivalent de ce dernier par rapport à GaCl_3 . Les tubes de Young ont été chauffés une nuit à 50 °C sans changement structurel apparent après analyse RMN ^1H . Les épaulements présents au niveau des quadruplet et triplet pour $x = 2$ correspondent sans doute aux pics du complexe **L9Li** non-coordiné (Figure 2-27).

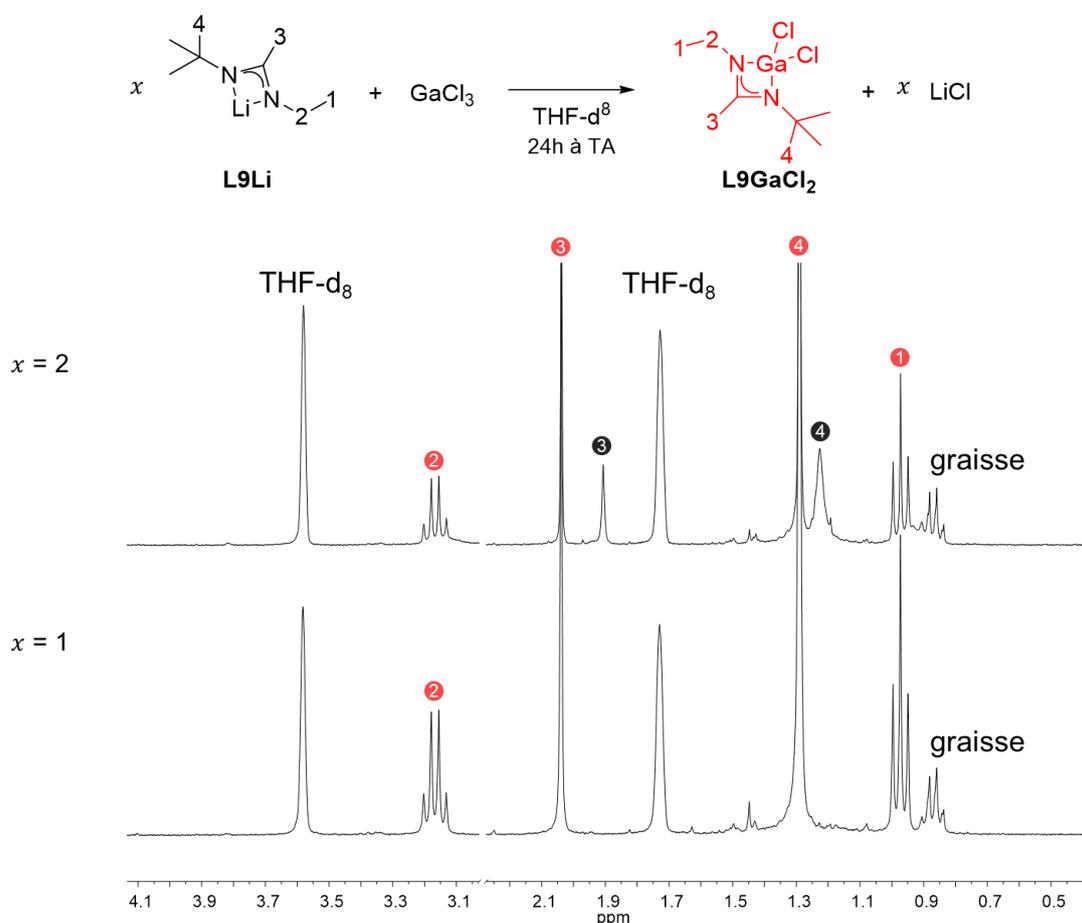


Figure 2-27: Superposition des spectres RMN ^1H après réaction de 1 ou 2 équivalents de **L9Li** avec GaCl_3 dans le THF-d_8

Dans le cas des complexes **L5Li** et **L8Li**, des spectres RMN ^1H difficilement interprétables ont été obtenus. La présence d'un substituant tBu à la fois en position latéral et sur le carbone endocyclique semble bloquer les rotations et conduire à des spectres RMN ^1H peu résolus (Figure 2-28). Il est donc impossible de conclure par ces expériences sur les préférences de formations des complexes mono ou bis-amidates et constitue une des limites de la méthode.

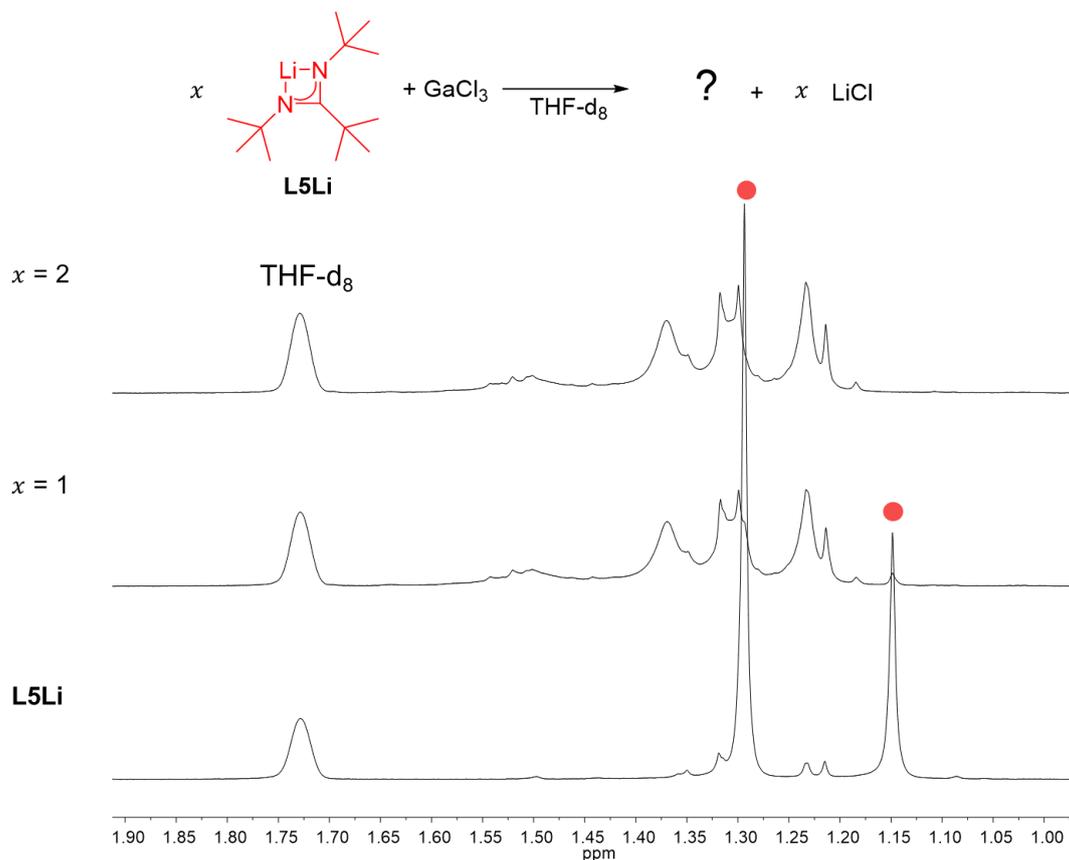


Figure 2-28: Limite de la méthode d'investigation des complexes amidates de gallium chlorés
Superposition des spectres RMN ^1H après réaction de 1 ou 2 équivalents du complexe **L5Li** et GaCl_3 dans le THF-d_8

Lors des tests de réaction en tube de Young, le THF s'est avéré le meilleur solvant parmi les candidats testés (Et₂O, benzène, toluène) pour une synthèse à l'échelle du laboratoire des complexes de gallium. La température semble avoir un impact négligeable sur la formation des complexes amidinates de gallium. La pureté des réactifs, le nombre d'équivalent et le solvant de réaction sont les paramètres primordiaux de cette première étape.

D'après ces tests, les résultats préliminaires semblent indiquer la préférence du métal gallium, à coordiner un ou deux ligands amidinates, rarement les deux, selon l'encombrement des ligands sélectionnés (Tableau 2-7).

	L1Li	L2Li	L3Li	L4Li	L5Li	L6Li	L7Li	L8Li	L9Li	L10Li
Complexe amidinate de gallium formé selon la méthode en tube de Young	bis	mono et bis	bis	mono	?	bis	bis	?	mono	mono

Tableau 2-7: Résultats préliminaires des complexations du gallium avec les ligands **LX** (le symbole "?" indique une incertitude sur les produits formés)

2.2.1.2.2 Montée en échelle et purification des complexes amidinate de gallium chlorés

Les réactions ont été réalisées dans le THF sur quelques millimoles. Le trichlorure de gallium solubilisé dans le THF est ajouté à froid à une solution du complexe **LXLi** également dans le THF. Le produit secondaire de réaction, le sel chlorure de lithium, étant insoluble dans le toluène, les complexes **LXGaCl₂** et **LX₂GaCl** peuvent être isolés par extraction.

Pour étudier la stabilité thermique et la volatilité de ces complexes de gallium, les méthodes de purification choisies sont la sublimation pour les solides et la distillation sous vide pour les huiles. Les produits de réactions ayant des points d'évaporation différents, il est généralement assez facile de séparer le complexe **LXGaCl₂** du complexe **LX₂GaCl**. Ces composés sont ensuite caractérisés par RMN ¹H et ¹³C.

La transmétallation du complexe **L6Li** par le trichlorure de gallium est le cas le plus simple à observer. Les groupements tBu et Me sont des singulets ayant un rapport de 6 entre eux. Il est possible de synthétiser les complexes **L6GaCl₂** et **L₆Li** sélectivement. Ces résultats montrent finalement que les expériences en tube de Young permettent d'étudier la chimie de coordination sans conclusion définitive. Les deux complexes avaient été identifiés avec notamment le complexe **L₆GaCl** comme produit thermodynamique.

Les signaux sont légèrement plus déblindés après la transmétallation par le gallium soulignant un caractère électro donneur plus grand de ce dernier par rapport au lithium. Les signaux sont ainsi tous légèrement déblindés après la transmétallation (Figure 2-29).

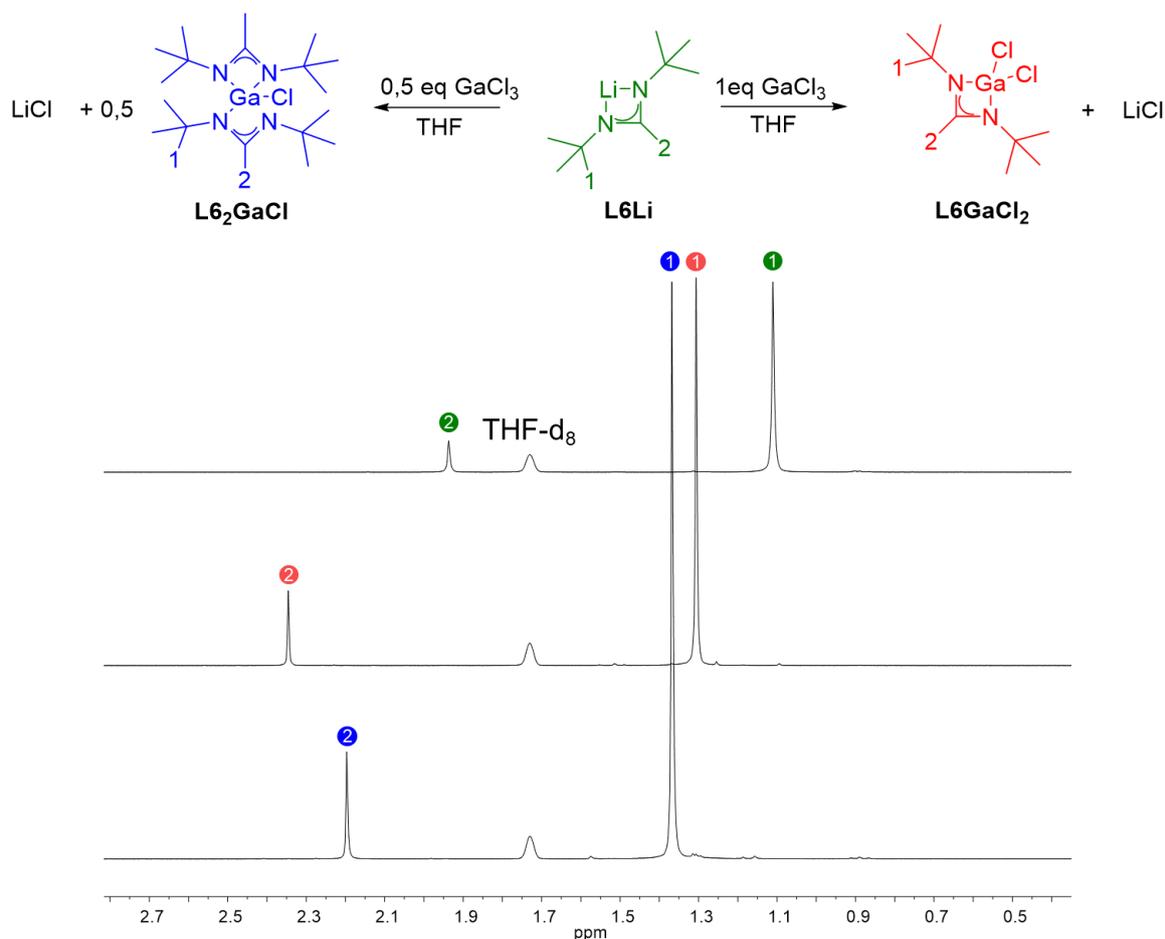


Figure 2-29: Superposition des spectres RMN ¹H de **L6Li**, **L6GaCl₂** et **L₆Li** dans le THF-d₈

Les prochains spectres discutés de cette partie possèdent des irrégularités intéressantes et permettent d'approfondir la compréhension de la synthèse de complexes amidinate de gallium.

Dans le cas de la synthèse **L3GaCl₂**, les signaux sont légèrement mieux résolus que ceux du complexe **L3Li** associée. Les signaux à $\delta = 0,95$ (multiplet pour les protons 4 et 5) et $\delta = 1,40$ ppm (massif pour les protons 2 et 6) de ce dernier semblent subir un phénomène de coalescence. La coordination au gallium du ligand **L3** a permis de supprimer ce rapprochement de pics (Figure 2-30).

A l'inverse, les expériences préliminaires en tube de Young ne prévoyaient que la formation du complexe bis-amidinate de gallium et pourtant, le produit thermodynamique de la réaction 1:1 est accessible avec un rendement de 50%. Le complexe **L₂GaCl** a également été isolé à hauteur de 62%.

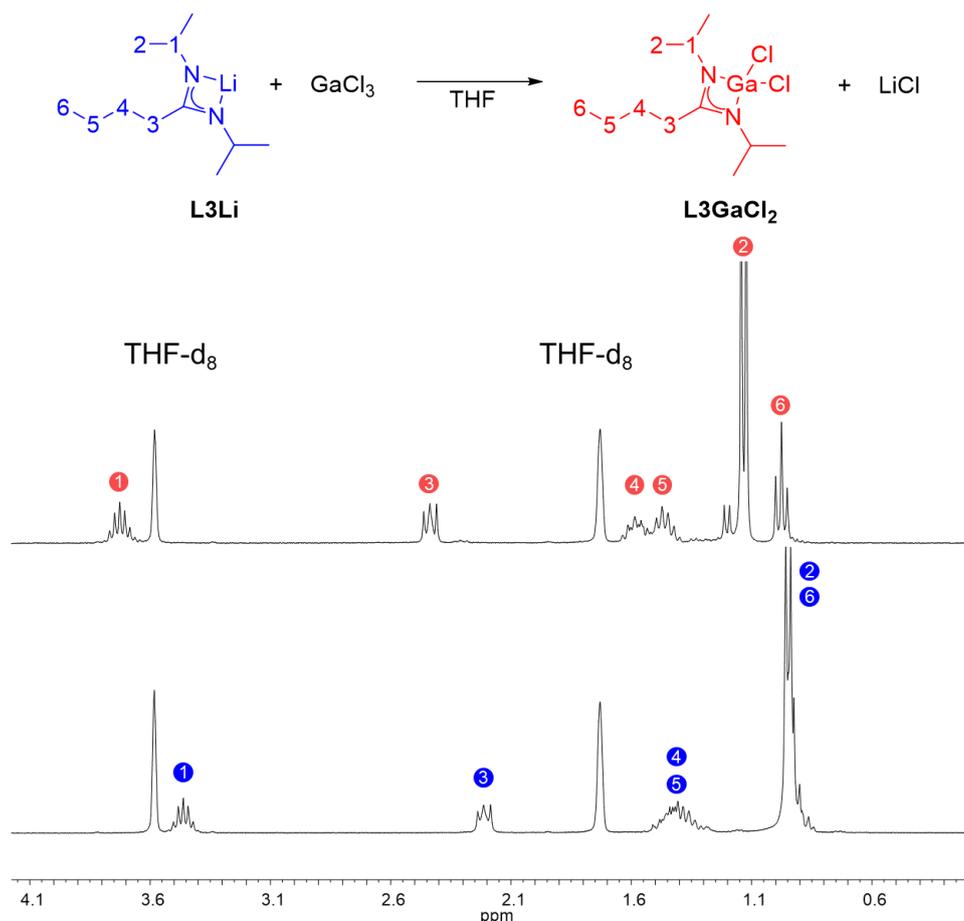


Figure 2-30: Effet de la coordination du ligand **L3** au gallium
Superposition des spectres RMN ¹H de **L3Li** et du complexe associé **L3GaCl₂** dans le THF-d₈

De même pour la synthèse du complexe **L5GaCl₂**, le spectre RMN ¹H attendu serait deux singulets ayant un rapport de 2 entre eux. Ici, quatre singulets sont enregistrés dont deux intégrant pour 9 tandis que les deux autres intègrent pour 4,5. L'analyse RMN ¹H semble résulter de signaux statistiques des substituants tBu suite aux nombreux effets stériques présents sur le complexe (Figure 2-31).

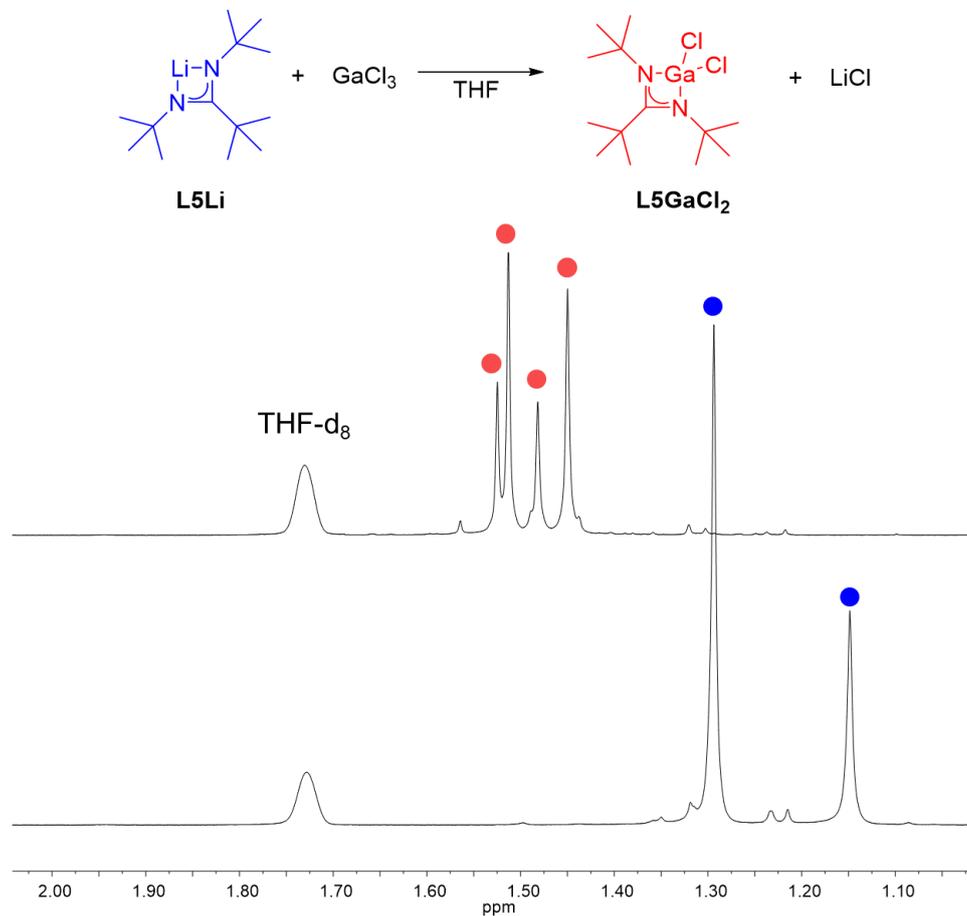


Figure 2-31: Superposition des spectres RMN ¹H de **L5Li** et du complexe associé **L5GaCl₂** dans le THF-d₈

Le spectre RMN ^{13}C est également difficile à interpréter, les carbones quaternaires des substituants tBu 2, 5 et 7 apparaissent comme non-équivalents. (Figure 2-32)

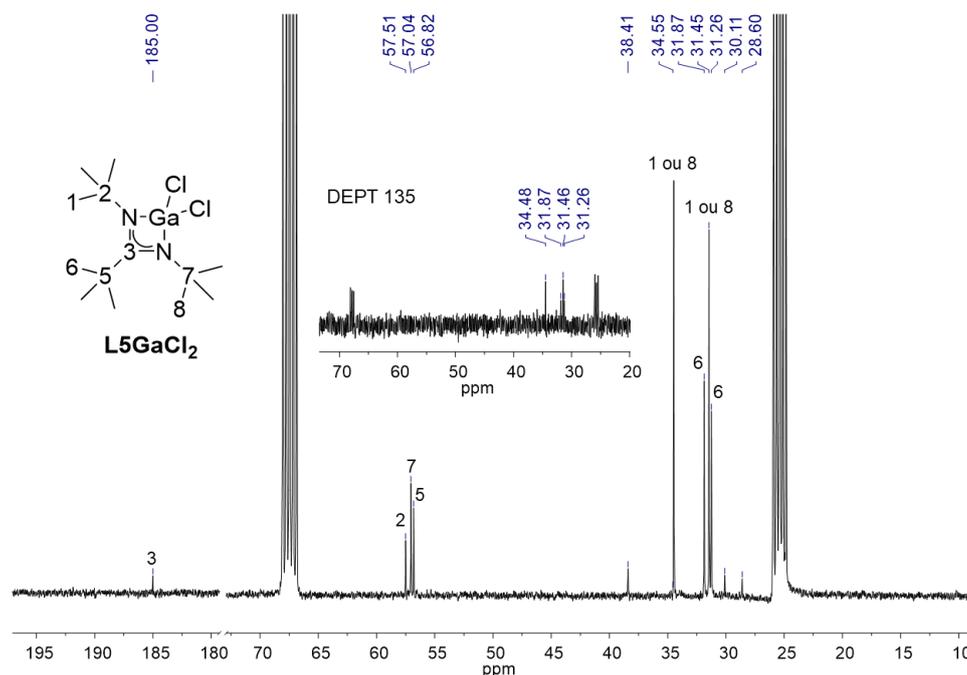


Figure 2-32: Spectres RMN ^{13}C et DEPT 135 du complexe **L5GaCl₂** dans le THF-*d*₈

Le complexe **L5GaCl₂** a été synthétisé par le groupe Dargone *et al.*⁹⁴ en utilisant le diéthylether comme solvant. Les analyses des spectres RMN ^1H et ^{13}C dans le C_6D_6 correspondent à deux singulets ayant un rapport de 2 pour les protons, seulement 5 signaux pour les carbones contrairement aux résultats ici obtenus. Et pourtant, des cristaux de qualité suffisante ont été analysés par DRX et les données récoltées sont très similaires avec celles de la publication confirmant la synthèse de ce complexe (discuté partie 2.2.1.4.2.1).⁹⁴

Lors des synthèses des complexes **LXLi**, la présence d'un substituant latéral tBu provoque l'apparition d'un motif très spécifique du $-\text{CH}_2$ du substituant nBu en α du carbone du squelette NCN. Ce même motif est présent dans les complexes amidinates de gallium correspondants et résulte sans doute d'un phénomène de coalescence.

Enfin, un complexe mono-amidinate de gallium a été synthétisé comme produit secondaire lors de la synthèse du complexe **L₃GaCl**. Les spectres RMN ¹H des complexes **L₃Li**, **L₃GaCl₂** et **L₃₂GaCl** ont été superposés (Figure 2-33). Lors de la purification de ce dernier, une huile possédant une autre empreinte moléculaire a été isolée correspondant sans doute au complexe **L₃GaCl₃**. Le dédoublement des motifs correspondant aux substituants iPr indique une non-équivalence et l'apparition d'une dissymétrie dans la molécule. De plus, la présence d'un large singulet très déblindé pourrait être attribué à un hydrogène directement lié à un hétéroatome, ici un azote. Ce résultat est reproductible sans que la source de la protonation de l'amidinate ne soit identifiée.

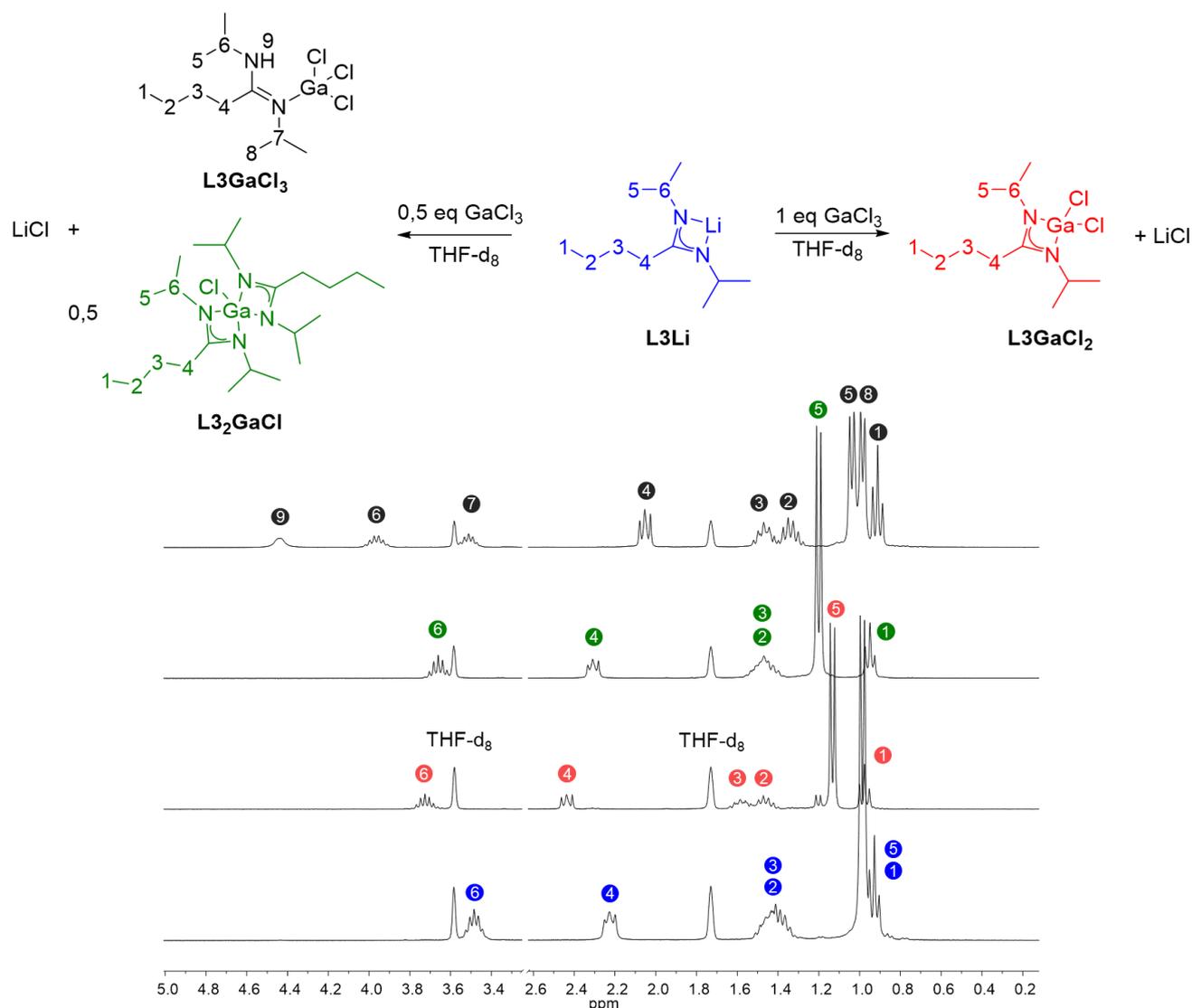


Figure 2-33: Formation d'un complexe amidinate monodentate de gallium chlorés
Superposition des spectres RMN ¹H de **L₃Li**, **L₃GaCl₂**, **L₃₂GaCl** et de la structure proposée de **L₃GaCl₃** dans la THF-d₈

L'analyse RMN ^{13}C confirme la structure proposée, le carbone endocyclique possède un déplacement chimique $\delta = 156$ ppm comparé aux complexes amidinates de gallium ou de lithium ayant un déplacement chimique $165 < \delta < 190$ ppm (Figure 2-34). Par ailleurs, le spectre RMN ^{13}C du carbodiimide DIC a révélé un déplacement chimique de 141 ppm pour le carbone central.

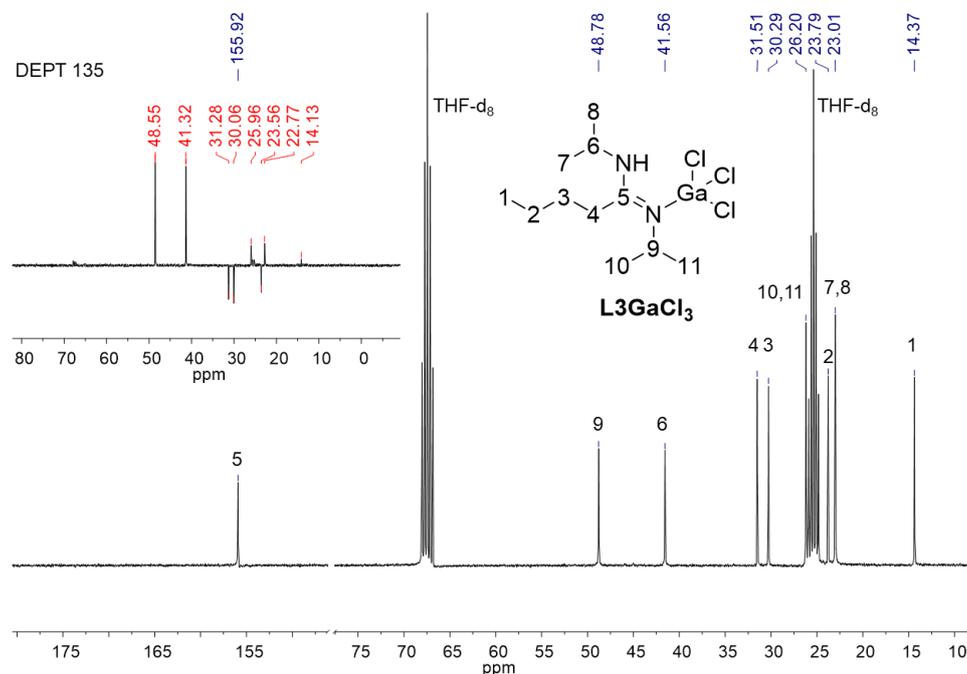


Figure 2-34: Spectre RMN ^{13}C de la structure proposée **L3GaCl₃** et du DEPT 135 associé dans le THF-*d*₈

Finalement, l'ensemble des complexes amidinates de gallium chlorés **LXGaCl₂** et **LX₂GaCl** a été rassemblé dans les Tableau 2-8 et Tableau 2-9. Les rendements sont moyens à bons ($R = 29$ à 90%).

Les températures de purification par sublimation ou distillation sont relevées lors de la purification des complexes par sublimation ou distillation sous vide statique, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Ces dernières ne semblent pas seulement dépendre de la masse molaire du complexe. La différence entre mono et bis-amidinate est prononcée, les complexes **LXGaCl₂** possèdent une température de vaporisation en dessous de 100 °C à l'inverse des complexes **LX₂GaCl** se vaporisant au-dessus de 100 °C. L'encombrement stérique des chaînes alkyles linéaires ou ramifiées est également un paramètre important après comparaison de **L1GaCl₂**, **L3GaCl₂** et **L4GaCl₂**, ayant respectivement des températures de sublimation respectives de 100 , 80 et 80 °C. Le complexe **L3₂GaCl** n'étant pas assez volatile a été purifié par extraction.

Ainsi 13 complexes amidinates de gallium parmi les 20 possibles ont été synthétisés. Seul un complexe amidinate de gallium semble ne pas être volatil. Tous les autres ont montré une bonne stabilité thermique apparente sans réarrangement structural ainsi qu'une volatilité relativement basse pour les complexes mono-amidinates. Ils constituent en première approximation de potentiels précurseurs ALD répondant aux critères de stabilité thermique et de volatilité.

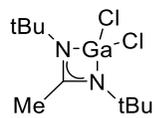
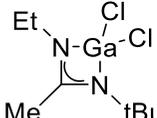
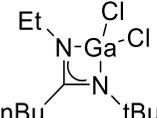
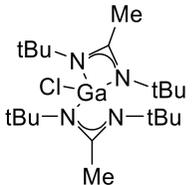
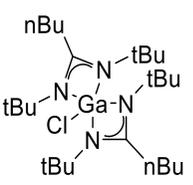
Synthèses de nouveaux complexes de gallium

Tableau 2-8: Complexes amidinates de gallium chlorés synthétisés avec leur rendement, les déplacements chimiques des substituants et leur état/température de vaporisation (Pression distillation/sublimation = $5 \cdot 10^{-2}$ mbar ; s = solide et h = huile ; RMN ^1H dans le THF-d_8 et déplacements chimiques δ en ppm) (1)

LXGaCl₂					
	L1GaCl₂ ; R = 90% s; T _{sub.} = 100 °C	L2GaCl₂ ; R = 55% s; T _{sub.} = 50 °C	L3GaCl₂ ; R = 50% s; T _{sub.} = 80 °C	L4GaCl₂ ; R = 82% s; T _{sub.} = 80 °C	L5GaCl₂ ; R = 68% s; T _{sub.} = 100 °C
RMN ^1H δ (ppm)	tBu 1,45 iPr 4,36; 1,17	Me 2,08 iPr 3,70; 1,12	nBu 2,44; 1,59; 1,47; 0,98 iPr 3,73; 1,13	sBu 2,84; 1,73; 1,33; 1,01 iPr 3,87; 1,13	CtBu 1,45 NtBu 1,52; 1,51; 1,48; 1,45
	<hr/>				
LX₂GaCl					
	L1₂GaCl ; R = 37% s; T _{sub.} = 120 °C	L2₂GaCl ; R = 62% s; T _{sub.} = 115 °C	L3₂GaCl ; R = 62% s; extraction		
RMN ^1H δ (ppm)	tBu 1,42 iPr 4,30; 1,28	Me 1,40 iPr 3,43; 1,26	nBu 2,31; 1,47; 0,95 iPr 3,66; 1,20		

Synthèses de nouveaux complexes de gallium

Tableau 2-9: Complexes amidinates de gallium chlorés synthétisés avec leur rendement, les déplacements chimiques des substituants et leur état/température de vaporisation (Pression distillation/sublimation = $5 \cdot 10^{-2}$ mbar ; s = solide et h = huile ; RMN ^1H dans le THF- d_8 et déplacements chimiques δ en ppm) (2)

LXGaCl₂						
	L6GaCl₂ ; R = 68% s; T _{sub.} = 85 °C		L9GaCl₂ ; R = 63% s; T _{sub.} = 70 °C		L10GaCl₂ ; R = 29% h; T _{dist.} = 50 °C	
RMN ^1H δ (ppm)	Me	2,35	Me	2,14	nBu	2,49; 1,61; 1,48; 0,98
	tBu	1,31	tBu	1,29	tBu	1,31
			Et	3,14; 1,06	Et	3,17; 1,10
LX₂GaCl						
	L6₂GaCl ; R = 32% s; T _{sub.} = 150 °C		L7₂GaCl ; R = 73% s; T _{sub.} = 110 °C			
RMN ^1H δ (ppm)	Me	2,20	nBu	2,52; 1,73; 1,39; 0,95		
	tBu	1,37	tBu	1,39		

2.2.1.3 Synthèse des complexes amidinate de gallium méthylés

La présence d'atomes de chlore sur les 13 complexes amidinates de gallium synthétisés précédemment, réduit la volatilité des complexes associés et constitue également une source possible de contamination des films lors de leur utilisation comme précurseur ALD. Remplacer les chlores par des groupements alkyles répondrait à ces problèmes.

Dans la publication de Dagonne *et al.*⁹⁴, des organomagnésiens sont utilisés pour cette étape. Lors de la synthèse des complexes **LXLi**, la large gamme de composés commerciaux alkylolithiens et leur stabilité chimique, les rendent davantage attractifs que leurs homologues magnésiens. De plus, réduire le nombre d'éléments différents lors de la synthèse de précurseurs ALD permet de limiter les potentielles impuretés métalliques en fin de synthèse puis dans les films.

Seul le méthyllithium (MeLi) a été utilisé, le plus léger de tous les alkylolithiens disponibles commercialement. Ce dernier, solubilisé dans le diéthylother, est ajouté à basse température aux complexes **LXGaCl₂** et **LX₂GaCl** en respectant le nombre d'équivalent nécessaire pour accéder simplement aux complexes **LXGaMe₂** et **LX₂GaMe** (Figure 2-35).

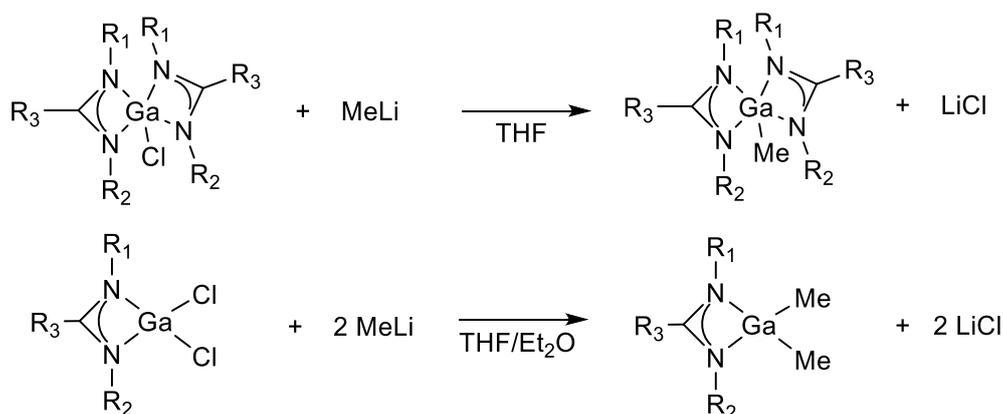


Figure 2-35: Schéma réactionnel de la formation des complexes **LXGaMe₂** et **LX₂GaMe** (R_1 , R_2 et R_3 = alkyles)

La méthode d'investigation en tube de Young présentée pour la formation des complexes amidinates de gallium chlorés est ici, non-nécessaire. Le MeLi sec étant difficilement soluble et les premières expériences n'ayant pas révélés de problème de sélectivité, la méthylation des complexes amidinates chlorés a directement été réalisée sur quelques millimoles.

Les complexes **LXGaMe₂** et **LX₂GaMe** sont généralement des huiles. Ils sont isolés et purifiés par distillation sous-vide ou sublimation tout en attachant un intérêt particulier à la stabilité thermique et volatilité observées de chacun lors de cette dernière étape de la synthèse. Ils sont ensuite caractérisés par RMN ¹H et ¹³C.

A nouveau, les complexes de gallium associés au ligand **L6** sont choisis comme exemples pour la simplicité d'étude. Un nouveau pic correspondant aux substituants Me liés au centre gallium apparaît sur le spectre RMN ^1H . Ce dernier possède un déplacement chimique négatif ($\delta = -0,18$ et $-0,34$ ppm), soit fortement blindé, typique d'un substituant alkyle lié à un métal, ou encore de la référence utilisée en RMN à $\delta = 0,00$ ppm, le tétraméthylsilane (Figure 2-36).

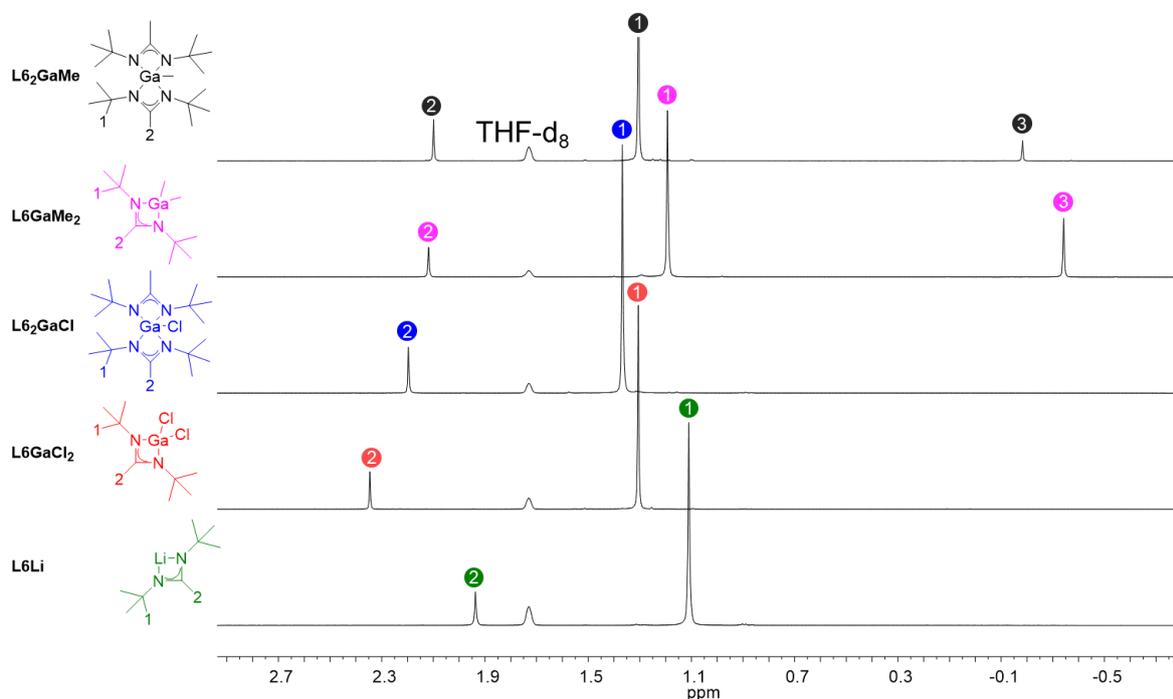


Figure 2-36: Superposition des spectres RMN ^1H de L6Li , L6GaCl_2 , $\text{L6}_2\text{GaCl}$, L6GaMe_2 et $\text{L6}_2\text{GaMe}$

Dans la publication de Dagonne *et al.*⁹⁴, les complexes L1GaMe_2 et L5GaMe_2 ont été synthétisés et caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C dans le C_6D_6 . Le signal correspondant aux substituants Me liés au gallium est également fortement blindé, de l'ordre de 0,2 ppm.

Les autres complexes LXGaMe_2 et LX_2GaMe synthétisés sont rassemblés dans les Tableau 2-10 et Tableau 2-11. La plupart des complexes amidinates de gallium chlorés ont pu être transformés en leurs homologues méthylés sauf le complexe $\text{L1}_2\text{GaCl}$. De nombreux complexes LXGaMe_2 sont des huiles et sont volatiles à température ambiante sous pression réduite et nécessite un protocole de purification spécifique. Le diéther remplace le THF comme solvant de réaction pour son point d'ébullition extrêmement bas, ce dernier s'évapore à des températures très basses telles que -40 °C. Les complexes LXGaMe_2 se sont avérés faiblement volatiles à cette température, ces derniers sont finalement isolés du sel de lithium par distillation sous vide. La combinaison de ces étapes de purification pour éliminer le solvant puis le sel de lithium, réduit les rendements de réaction ($R = 27$ à 80%).

Comparés à leurs homologues chlorés, les complexes amidinates de gallium méthylés possèdent des températures expérimentales de vaporisation apparentes plus basses et donc plus intéressantes pour de potentiels dépôts par ALD dans des conditions douces. Les complexes bis-amidinates sont moins volatiles que les complexes mono-amidinates indiquant l'importance de la masse molaire dans les paramètres influant sur la volatilité. Les complexes $\text{L3}_2\text{GaMe}$ et $\text{L7}_2\text{GaMe}$ n'ont pas pu être purifiés par sublimation.

Les complexes **L1GaMe₂**, **L3GaMe₂** et **L4GaMe₂** possèdent la même masse moléculaire et pourtant leurs volatilités diffèrent. Le type de chaîne du substituant sur le carbone endocyclique change. Une chaîne présentant une dissymétrie comme le substituant sBu semble entraîner davantage de désordre dans la molécule abaissant la barrière énergétique de volatilisation du complexe associé. Cette hypothèse sera testée lors de leur caractérisation par analyses thermogravimétriques.

Le motif particulier du signal correspondant à l'hydrogène 4 est inchangé après la transmétallation et l'échange des ligands chlores par des ligands méthyles dans les complexes **L10Li**, **L10GaCl₂** et **L10GaMe₂**. Ce comportement semble préciser que l'encombrement stérique est le seul facteur responsable de ce phénomène (Figure 2-37).

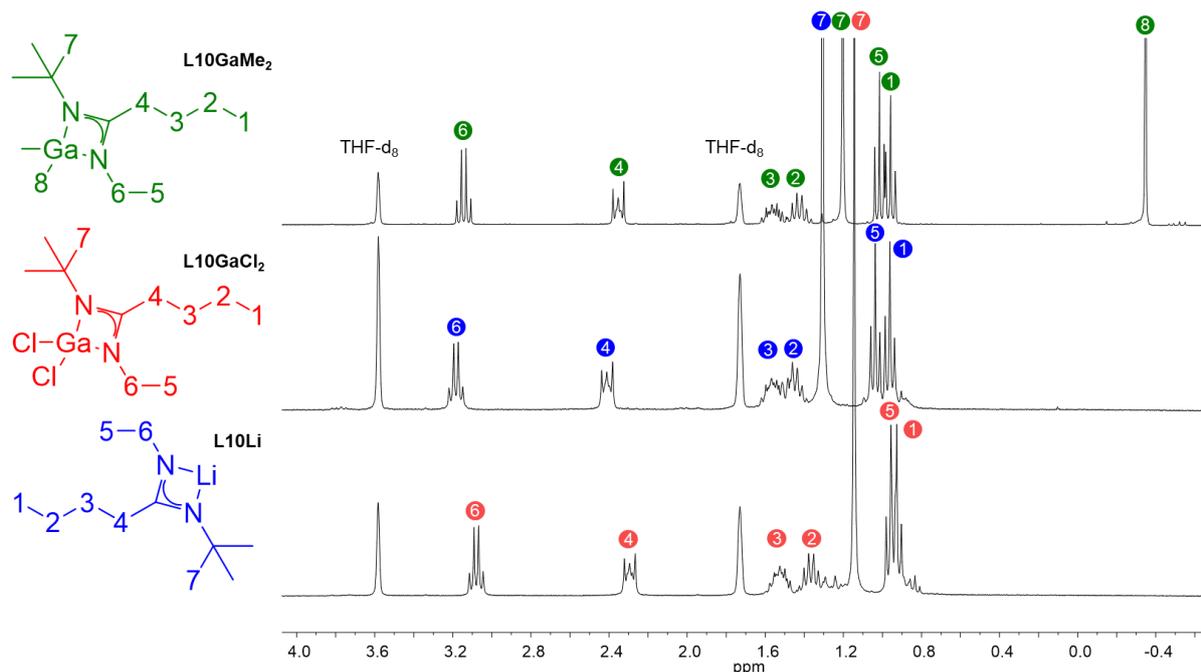
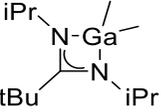
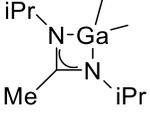
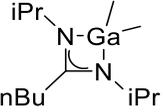
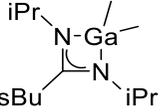
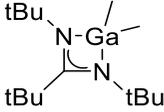
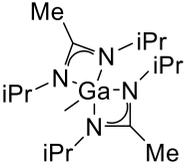
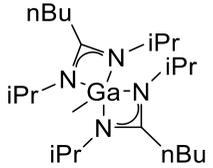


Figure 2-37: Superposition des spectres RMN ¹H de **L10Li**, **L10GaCl₂** et **L10GaMe₂** dans le THF-d₈

Ainsi, 13 complexes amidinates de gallium méthylés ayant des rendements de moyens à bons (R = 27 à 80%) viennent s'ajouter aux 13 précédemment synthétisés. Ces complexes forment une famille de complexes hétéroleptique amidinate de gallium différent par le type de chaînes alkyles présentes sur les ligands amidinates. En plus des analyses spectroscopiques, ces complexes ont été caractérisés par DRX et ATG/DSC dont les résultats sont discutés dans la partie suivante.

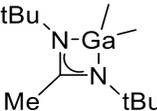
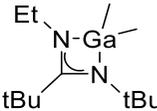
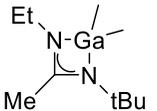
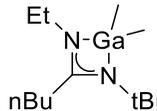
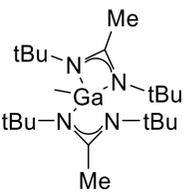
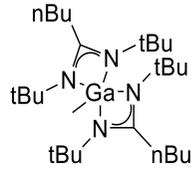
Synthèses de nouveaux complexes de gallium

Tableau 2-10: Complexes amidinates de gallium méthylés synthétisés avec leur rendement, leurs déplacements chimiques et leur état/température de vaporisation (Pression distillation/sublimation = $5 \cdot 10^{-2}$ mbar ; s = solide et h = huile ; RMN ^1H dans le THF- d_8 et déplacements chimiques δ en ppm) (1)

LXGaMe₂					
	L1GaMe₂ ; R = 34% s; T _{sub.} = 50 °C	L2GaMe₂ ; R = 55% h; T _{dist.} < TA	L3GaMe₂ ; R = 29% h; T _{dist.} = 50 °C	L4GaMe₂ ; R = 58% h; T _{dist.} < TA	L5GaMe₂ ; R = 41% h; T _{dist.} = 75 °C
RMN ^1H δ (ppm)	tBu 1,37	CMe 1,87	nBu 2,27; 1,53; 1,43; 0,96	sBu 2,71; 1,61; 1,26; 1,00	CtBu 1,45
	iPr 4,17; 1,02	iPr 3,58; 1,00	iPr 3,61; 1,01	iPr 3,76; 1,00	NtBu 1,37
	GaMe -0,33	GaMe -0,32	GaMe -0,32	GaMe -0,32	GaMe -0,32
LX₂GaMe					
	L2₂GaMe ; R = 54% s; T _{sub.} = 130 °C	L3₂GaMe ; R = 81% h; extraction			
RMN ^1H δ (ppm)	CMe 1,52	nBu 2,27; 1,44; 0,95			
	iPr 3,53; 1,25	iPr 3,63; 1,15			
	GaMe 0,33	GaMe -0,22			

Synthèses de nouveaux complexes de gallium

Tableau 2-11: Complexes amidinates de gallium méthylés synthétisés avec leur rendement, leurs déplacements chimiques et leur état/température de vaporisation (Pression distillation/sublimation = $5 \cdot 10^{-2}$ mbar ; s = solide et h = huile ; RMN ^1H dans le THF- d_8 et déplacements chimiques δ en ppm) (2)

LXGaMe₂		L6GaMe₂ ; R = 49% h; T _{distillaton} < TA		L8GaMe₂ ; R = 27% h; T _{dist.} < TA		L9GaMe₂ ; R = 50% h; T _{dist.} < TA		L10GaMe₂ ; R = 30% h; T _{dist.} = 40 °C
	RMN ^1H δ (ppm)		CMe 2,12 tBu 1,19 GaMe -0,34		CtBu 1,34 NtBu 1,39 Et 3,44; 1,01 GaMe -0,35		Me 1,97 tBu 1,20 Et 3,11; 1,00 GaMe -0,34	
LX₂GaMe		L6₂GaMe ; R = 13% s; T _{sub.} = 90 °C		L7₂GaMe ; R = 53% s; extraction				
	RMN ^1H δ (ppm)		CMe 2,10 tBu 1,31 GaMe -0,18		nBu 2,32; 1,63; 1,35; 0,94 tBu 1,35 GaMe -0,02			

2.2.1.4 Analyses par DRX et TG des complexes amidinates synthétisés

Les analyses spectroscopiques par RMN ^1H et ^{13}C ont été complétées par des analyses par DRX. De nombreuses structures cristallographiques ont été obtenues parmi les différents complexes synthétisés. Une structure cristallographique d'un complexe amidinate de lithium **LXLi** a été obtenue tandis que 12 ont été obtenues pour les complexes amidinates de gallium. D'autres structures ne correspondant pas aux complexes étudiés, sont également présentées.

Les complexes les plus volatils **LXGaCl₂**, **LXGaMe₂** et **LX₂GaMe** ont été analysés par des analyses thermogravimétriques (ATG) combinées à de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

2.2.1.4.1 Analyse par DRX d'un complexe amidinate de lithium

Des cristaux de qualité suffisante ont été obtenus pour le complexe **L6Li** et ont pu être analysés par DRX. C'est un trimère homoleptique de lithium tris-amidinates nommé **[$(\mu\text{-L6-}\kappa^2\text{-N1,N1})\text{Li}_2(\mu\text{-L6-}1\kappa^2\text{-N2,N3:2}\kappa^2\text{-N2,N3})_2\text{Li}_2$]** (Figure 2-38). Un des ligands est pontant envers les deux centres Li1 tandis les deux autres possèdent une coordination hybride; ils sont doublement-chélatants et pontants envers les centres Li1 et Li2. La longueur moyenne des liaisons Li—N est de 2,09 Å, la coordination pontante ou chélatante ne semble pas impacter les longueurs de liaisons. Cependant, la coordination par chélation d'un ligand amidinate au centre Li2 est dissymétrique, une différence de 0,36 Å est observée entre les liaisons Li—N. Les longueurs de liaisons N—C du squelette amidinate de l'ordre de 1,34 Å confirme la délocalisation des électrons sur ce dernier.

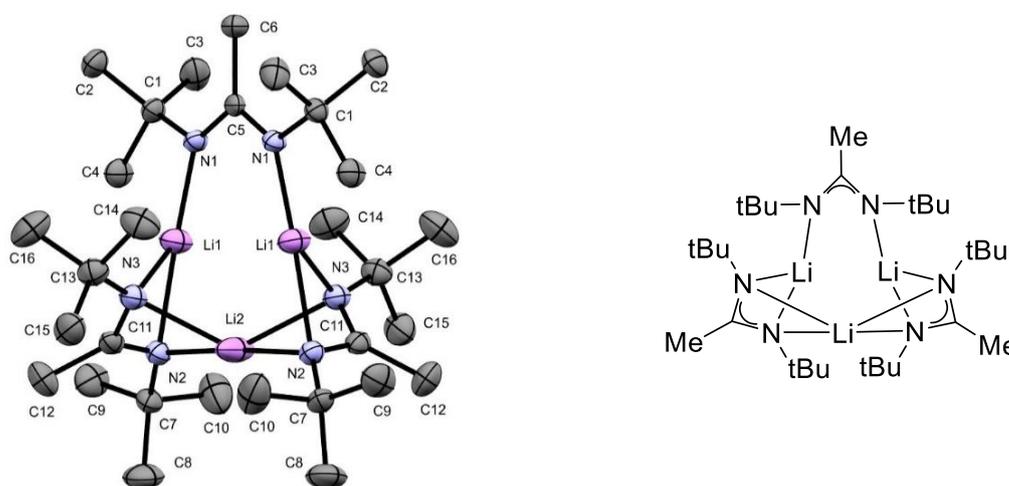


Figure 2-38: Structure cristallographique et sa représentation du complexe **[$(\mu\text{-L6-}\kappa^2\text{-N1,N1})\text{Li}_2(\mu\text{-L6-}1\kappa^2\text{-N2,N3:2}\kappa^2\text{-N2,N3})_2\text{Li}_2$]**

Il existe une cinquantaine de structures cristallographiques de complexes amidinates de lithium pour lesquelles des molécules de THF ou de Et₂O sont coordonnées au centre métallique lithium et aide à la cristallisation. Selon une publication de Chlupatý *et al.*¹⁴⁹, le comportement de ces derniers est encore très peu étudié et il est possible de les classer en trois catégories à l'état solide : les monomères, les dimères et les autres. Les monomères sont le résultat le plus souvent de ligand amidinate très fortement encombré. Des longueurs de liaisons N—Li moyennes de 2,07 Å sont observées avec un angle de chélation moyen de 66,7°.

Il a été choisi de le comparer à une structure cristallographique d'un complexe amidinate de lithium sans solvant coordonné à ce dernier. Le dimère **[Li{Li(κ²-N,N'-Butiso)₂}]** possédant des substituants aromatiques a été ainsi sélectionné (Figure 2-39).¹⁵⁰

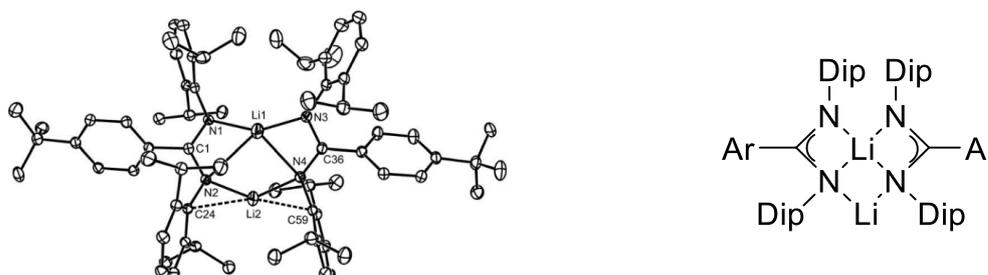


Figure 2-39: Structure cristallographique et sa représentation de **[Li{Li(κ²-N,N'-Butiso)₂}]** (Dip = 2,6-iPrC₆H₃; Ar = tBuC₆H₄; reproduction de la publication de Jones *et al.*¹⁵⁰)

Les deux structures présentent des longueurs de liaisons N—C de l'amidinate similaires. Dans le cas du complexe **[Li{Li(κ²-N,N'-Butiso)₂}]**, ce dernier possède deux ligands amidinates pour deux centres lithiums. Les ligands amidinates sont chélatants pour l'un des lithiums tandis que le deuxième centre de lithium est coordonné à l'un des azotes de chaque amidinate présent, soit deux azotes.

La structure de **[(μ-L6-κ²-N1,N1)Li1₂(μ-L6-1κ²-N2,N3:2κ²-N2,N3)₂Li2]** obtenue possède un seul de ses ligands amidinates, plat, celui seulement pontant tandis que la coordination surprenante des deux autres induisent un désordre sur la géométrie de ces derniers. De même pour la structure publiée,¹⁵⁰ un des deux ligands amidinates subit un désordre encore plus marqué (Tableau 2-12).

[(μ-L6-κ²-N1,N1)Li1₂(μ-L6-1κ²-N2,N3:2κ²-N2,N3)₂Li2]		[Li{Li(κ²-N,N'-Butiso)₂}]¹⁵⁰	
N1	359,9°	N1	359,7°
N2 par rapport à Li1	345,3°	N2	358,5°
N2 par rapport à Li2	344,7°	N3	359,4°
N3 par rapport à Li1	343,1°	N4	342,2°
N3 par rapport à Li2	348,1°		

Tableau 2-12: Comparaison des degrés de pyramidalisation observés pour **[(μ-L6-κ²-N1,N1)Li1₂(μ-L6-1κ²-N2,N3:2κ²-N2,N3)₂Li2]** et **[Li{Li(κ²-N,N'-Butiso)₂}]** publiée par le groupe de Jones *et al.*¹⁵⁰

Les angles de chélation sont compris entre 57 et 64° pour les deux structures et coïncident avec la littérature.⁶³ Les longueurs de liaisons Li—N sont plus longues et inégales dans la structure publiée, les liaisons Li1—N1 et Li1—N2 sont respectivement de 1,91 et 2,65 Å correspondant davantage à une coordination monodentate. Les angles Li—N—Li correspondant à la coordination pontante est de l'ordre de 70° et sont légèrement plus grand dans la structure $[(\mu\text{-L6-}\kappa^2\text{-N1,N1})\text{Li}_1(\mu\text{-L6-}1\kappa^2\text{-N2,N3:}2\kappa^2\text{-N2,N3})_2\text{Li}_2]$. Une différence de 6° est observée pour la structure $[\text{Li}\{\text{Li}(\kappa^2\text{-N,N'-Butiso})_2\}]$ renforçant l'idée d'une structure subissant des contraintes stériques importantes (Tableau 2-13).

		Liaisons (Å)		Angles (°)		
L6Li	C5—N1	1,3337(17)	Li1—N1	1,960(3)	N1—C5—N1	117,02(19)
	C11—N2	1,348(2)	Li1—N2	2,223(3)	N3—C11—N2	112,15(14)
	C11—N3	1,332(2)	Li1—N3	2,000(3)	N1—Li1—N2	168,55(19)
	Li1—Li1	2,846(6)	Li2—N2	1,9624(14)	N1—Li1—N3	127,93(18)
	Li1—Li2	2,530(5)	Li2—N3	2,321(3)	N2—Li2—N3	61,88(7)
					N3—Li1—N2	63,30(10)
					Li2—N2—Li1	74,11(16)
					Li1—N3—Li2	71,26(13)
$[\text{Li}\{\text{Li}(\kappa^2\text{-N,N'-Butiso})_2\}]^{150}$	N1—C1	1,319(3)	Li1—N3	1,900(7)	N1—C1—N2	117,3(2)
	C1—N2	1,348(3)	Li1—N4	2,345(7)	N3—C36—N4	116,9(3)
	N3—C36	1,328(4)	N2—Li2	1,886(7)	N1—Li1—N2	57,32(19)
	N4—C36	1,340(4)	Li2—N4	1,936(4)	N3—Li1—N4	63,7(2)
	N1—Li1	1,906(7)	Li2—C59	2,339(7)	N2—Li2—N4	133,7(4)
	Li1—N2	2,647(7)	Li2—C24	2,531(7)	Li2—N4—Li1	71,7(3)
				Li2—N2—Li1	65,3(3)	

Tableau 2-13: Comparaison de certains angles et longueurs de liaison entre $[(\mu\text{-L6-}\kappa^2\text{-N1,N1})\text{Li}_1(\mu\text{-L6-}1\kappa^2\text{-N2,N3:}2\kappa^2\text{-N2,N3})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{Li}\{\text{Li}(\kappa^2\text{-N,N'-Butiso})_2\}]$ publiée par le groupe de Jones et al.¹⁵⁰

2.2.1.4.2 Analyse par DRX des complexes amidinate de gallium

2.2.1.4.2.1 Analyses par DRX des complexes mono et bis- amidinates de gallium chlorés et méthylés

Les complexes amidinates de gallium ont été cristallisés par sublimation ou par concentration du produit purifié dans un solvant tel que le pentane. Les complexes ayant des cristaux de qualité suffisante ont pu être étudiés. L'obtention de cristaux des complexes de gallium chlorés est globalement plus aisé que pour ceux méthylés. Les complexes **LXGaMe₂** sont le plus souvent des huiles, les rendant difficiles à cristalliser. Une structure cristallographique a tout de même été obtenue pour le complexe **L5GaMe₂** bien qu'étant une huile dans des conditions normales de pression et de température.

Les complexes de gallium cristallisent tous sous la forme de monomère avec un ou plusieurs ligands amidinates bidentés (avec une coordination de type C ; 1.3.2). Le centre métallique de gallium est tétra-coordiné (géométrie tétraédrique déformée) ou penta-coordiné (géométries de type by-pyramidale trigonale ou pyramidale à base rectangulaire). Ces derniers sont représentés dans les Tableau 2-14, Tableau 2-15 et Tableau 2-16 regroupant les longueurs de liaisons Ga—N/Ga—Cl/Ga—Me ainsi que celle du squelette du ligand amidinate N—C, l'angle de chélation \widehat{NCN} , le degré de pyramidalisation $\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$ (1.3.2) et le paramètre τ pour les structures penta-coordinées.

Dans le cas des complexes bis-amidinates de gallium, ces derniers possèdent une géométrie penta-coordinée comparé à leurs homologues mono-amidinate possédant une géométrie tétraédrique. Il est possible de calculer le paramètre τ compris entre 0 et 1 permettant de qualifier l'arrangement dans l'espace de cinq éléments autour d'un point central : 0 pour une géométrie pyramidale à base carrée et 1, pour une géométrie bi-pyramidale trigonale parfaite (Figure 2-40). Le ligand chlore ou méthyle a été désigné comme ligand axial A tandis que les azotes des ligands amidinates sont représentés par B, C, D et E.

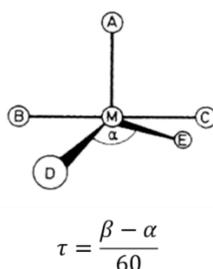


Figure 2-40: Définition de τ (β correspond à l'angle \widehat{BMC} ; reproduction de la publication de Verschoor et al.¹⁵¹)

Ici, les complexes bis-amidinates possèdent une géométrie plutôt bipyramidale trigonale selon le paramètre τ . Parmi les cinq structures, deux possèdent une géométrie pyramidale à base carrée, les complexes **L₂GaCl** et **L₂GaMe**. La plus grande déviation obtenue est de l'ordre de 10% pour le complexe **L₇GaCl** ayant ainsi une géométrie pyramidale à base rectangulaire. L'encombrement stérique des substituants semble expliquer ce phénomène de déviation. En comparant les complexes **L₆GaCl/L₂GaCl** (même substituant sur le carbone endocyclique) et **L₁GaCl/L₂GaCl** (mêmes substituants latéraux), le paramètre τ augmentent respectivement de 5,4% et 1,2%. Les effets stériques du substituant porté par le carbone endocyclique semble impacter davantage que ceux des substituants latéraux.

Les longueurs des liaisons N—C du squelette du ligand amidinate sont comprises entre 1,31 et 1,36 Å indiquant une coordination par chélation de l'ensemble des complexes cristallisés. Il semblerait que ni les substituants du ligand amidinate ni la présence de ligand chlore ou méthyle dans la sphère de coordination du gallium, aient un impact direct sur le squelette des amidinates. Néanmoins, ces longueurs de liaisons ne sont pas identiques pour tous les complexes. Les structures RX des complexes **LX₂GaX** possèdent les écarts entre les liaisons du squelette d'un ligand amidinate Δ(N—C) les plus importants. L'effet Jahn-Teller décrivant la distorsion de la géométrie pour des molécules non linéaires, permettrait d'expliquer que dans le cas des complexes de gallium les plus encombrés, les longueurs de liaisons ainsi que les angles s'ajustent afin de diminuer l'énergie totale de la molécule.

L'angle de chélation est en moyenne de 68,4° pour les complexes **LXGaCl₂** et de 65,4° pour leurs homologues **LX₂GaCl**. Ce dernier est de l'ordre de 66° dans la trentaine de structures cristallographiques décrites dans la base de données cristallographiques CCDC. L'angle sera plus petit si deux ligands amidinates sont coordonnés. De plus, les ligands méthyles semblent impacter cette angle après comparaison des complexes **L₂GaCl/L₂GaMe** et **L₅GaCl₂/L₅GaMe₂**. Des différences de 1,7 et 3,4° sont respectivement observées. Les complexes bis-amidinates de gallium étant soumis à des contraintes stériques déjà fortes, il n'est pas possible de juger du paramètre contribuant le plus à la diminution de l'angle de chélation entre le nombre d'amidinate ou l'échange de ligands chlores par des méthyles,

Les longueurs de liaison Ga—N sont de 1,94 Å de moyenne pour les complexes **LXGaCl₂** et 2,03 Å pour les complexes **LX₂GaCl**. De même, une longueur moyenne de 2 Å est observée pour cette liaison type dans la base de donnée CCDC. Ces dernières sont faiblement impactées suivant le nombre de ligands amidinates coordonnés au métal gallium. En comparant les complexes **L₅GaCl₂/L₅GaMe₂**, il semblerait que l'échange des ligands chlores par des méthyles conduit à des longueurs de liaisons Ga—N plus courtes. Les ligands méthyles serait moins électro donneur que les chlores et pourraient expliquer des liaisons gallium-amidinate, plus courtes. Ce phénomène n'a pas été observé en comparant les complexes bis-amidinates **L₂GaCl/ L₂GaMe**. En plus d'être généralement plus longues, les longueurs Ga—N des complexes bis-amidinates de gallium sont davantage dissymétriques, des écarts plus importants sont observés pouvant atteindre Δ(Ga—N) ~ 0,26 Å dans le cas du complexe **L₂GaMe**. Dans le cas des complexes mono-amidinate de gallium, des écarts de quelques centièmes d'Angstrom sont enregistrés ou nuls dans le cas des complexes **L₂GaCl₂** et **L₅GaCl₂**.

Cette tendance à la dissymétrie lors de la présence de deux ligands amidinates se remarque également sur les degrés de pyramidalisation $\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$ déviant davantage de 360°. Des moyennes de 359,4 et 356,9° sont observées respectivement pour les complexes mono-amidinate et bis amidinates de gallium.

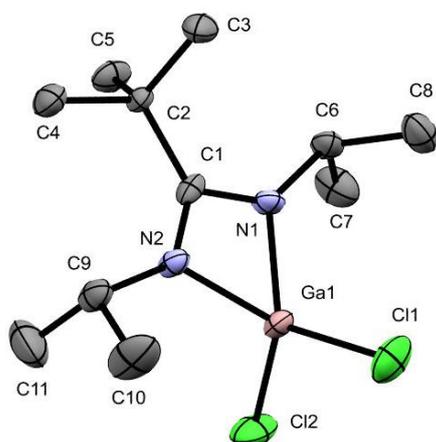
Dans le cas des complexes mono-amidinates de gallium, les effets stériques entre substituants latéraux et du carbone endocyclique de l'amidinate ne semblent pas impacter la planéité de ce dernier chélaté au gallium. A l'inverse, ce phénomène est observable dans le cas des complexes bis-amidinates de gallium. Dans le cas du complexe **L₇GaCl**, le degré de pyramidalisation le plus bas enregistré est de 350,8°. La présence des substituants latéraux tBu sont à l'origine de contraintes stériques entre eux mais également avec le substituant sur le carbone endocyclique nBu. En effet, le complexe **L₆GaCl** variant du complexe précédent par la présence d'un groupement méthyl sur le carbone endocyclique, moins encombrant, possède un degré de pyramidalisation le plus faible de 356,7°. Le cas réciproque est vrai, c'est-à-dire avec un substituant sur le carbone endocyclique plus encombré stériquement que les substituants latéraux. Le complexe **L₁GaCl** constitué de substituants latéraux iPr et tBu sur les carbones endocycliques, possède un degré de pyramidalisation le plus bas de 351,5°.

Les longueurs de liaisons Ga—Cl sont respectivement de 2,15 et 2,24 Å en moyenne pour les complexes mono et bis-amidates de gallium. Ces dernières sont symétriques dans le cas des complexes **LXGaCl₂**.

Ces structures cristallographiques des complexes amidates de gallium viennent ainsi confirmer les analyses spectroscopiques en solution par RMN ¹H et ¹³C, notamment sur l'obtention de complexes mono ou bis-amidates selon le nombre d'équivalent de ligand **LX** et également sur le succès de l'échange des ligands chlores par des méthyles.

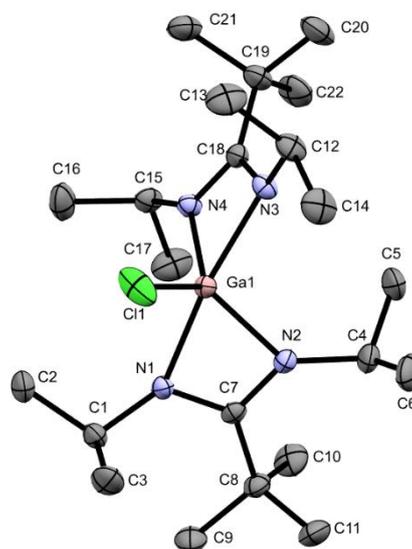
Synthèses de nouveaux complexes de gallium

Tableau 2-14: Structures cristallographiques obtenues pour les complexes amidinates de gallium regroupant les longueurs de liaisons Ga—N/Ga—Cl/Ga—Me ainsi que celle du squelette du ligand amidinate N—C, l'angle de chélation (NCN), le degré de pyramidalisation et le paramètre τ pour les structures penta-coordinées (1) (les longueurs de liaisons sont en angström)



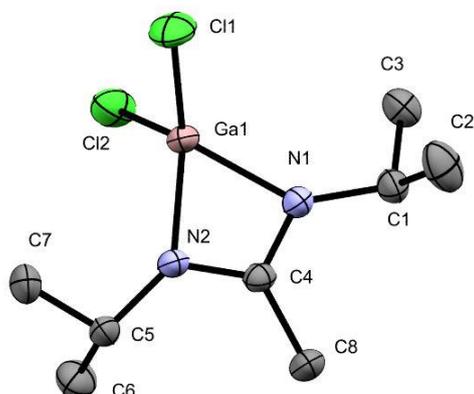
L1GaCl₂; $\widehat{NCN} = 68,1^\circ$

Ga—X	2,156
Ga—N	1,927; 1,942
N—C	1,320; 1,354
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	358,7; 359,8



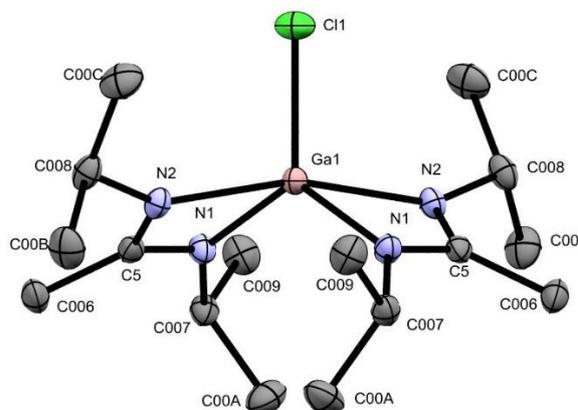
L2GaCl; $\widehat{NCN} = 65,4/65,2^\circ$; $\tau = 0,05$

Ga—X	2,240
Ga—N	1,971; 2,000; 2,063; 2,067
N—C	1,337; 1,339; 1,341; 1,344
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	351,5; 353,3; 358,1; 359,7



L2GaCl₂; $\widehat{NCN} = 68,2^\circ$

Ga—X	2,147; 2,148
Ga—N	1,943
N—C	1,321; 1,334
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	358,0; 359,5

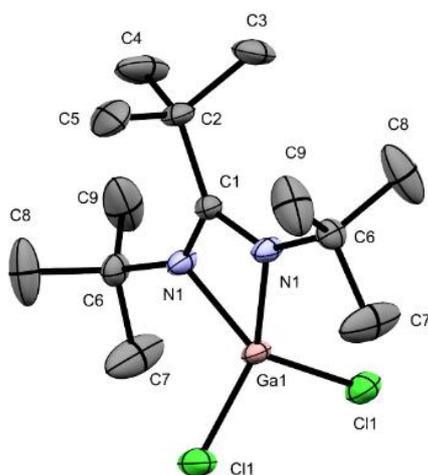


L2GaCl; $\widehat{NCN} = 65,0^\circ$; $\tau = 0,00$

Ga—X	2,207
Ga—N	1,958; 2,131
N—C	1,321; 1,334
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	357,2; 357,4

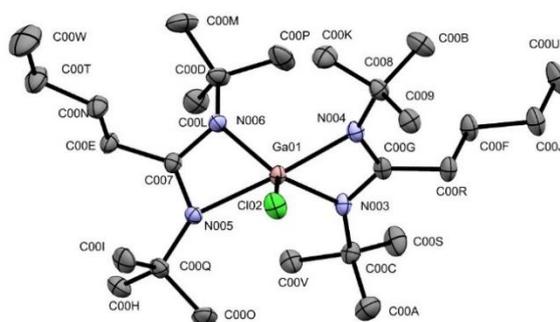
Synthèses de nouveaux complexes de gallium

Tableau 2-15: Structures cristallographiques obtenues pour les complexes amidinates de gallium regroupant les longueurs de liaisons Ga—N/Ga—Cl/Ga—Me ainsi que celle du squelette du ligand amidinate N—C, l'angle de chélation (\widehat{NCN}), le degré de pyramidalisation et le paramètre τ pour les structures penta-coordinées (2) (les longueurs de liaisons sont en angström)



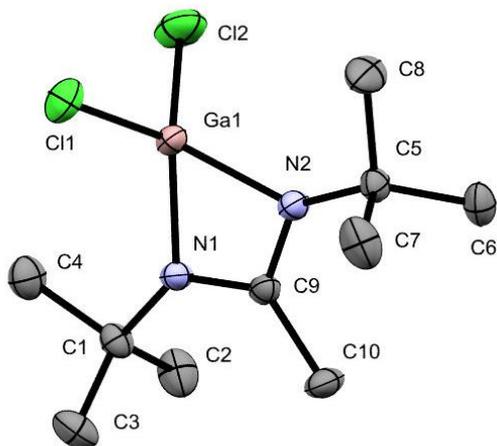
L5GaCl₂; $\widehat{NCN} = 69,0^\circ$

Ga—X	2,164
Ga—N	1,930
N—C	1,357
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	359,4



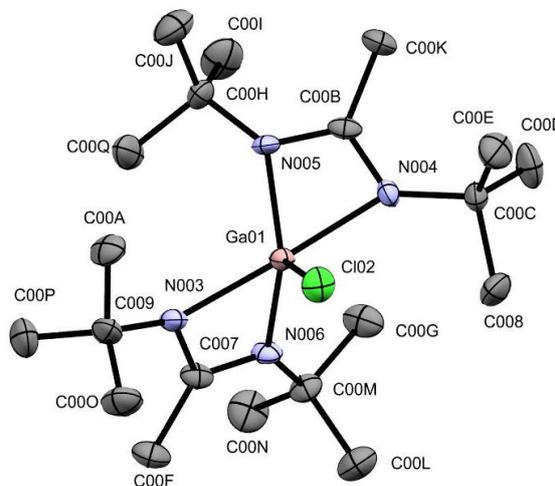
L7GaCl; $\widehat{NCN} = 65,9/65,3$; $\tau = 0,09$

Ga—X	2,262
Ga—N	1,943; 1,977; 2,043; 2,143
N—C	1,312; 1,318; 1,352; 1,370
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	350,8; 356,1; 357,4; 359,4



L6GaCl₂; $\widehat{NCN} = 68,5^\circ$

Ga—X	2,155
Ga—N	1,938; 1,943
N—C	1,331; 1,341
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	358,5; 359,8

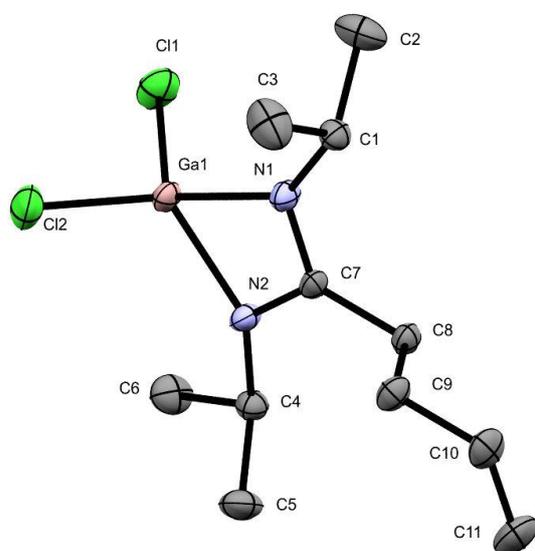


L6₂GaCl; $\widehat{NCN} = 65,0/66,1^\circ$; $\tau = 0,02$

Ga—X	2,253
Ga—N	1,968; 1,977; 2,068; 2,090
N—C	1,310; 1,330; 1,332; 1,354
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	356,7; 356,9; 358,9; 359,8

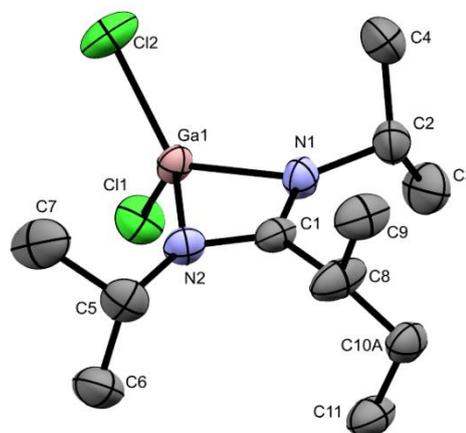
Synthèses de nouveaux complexes de gallium

Tableau 2-16: Structures cristallographiques obtenues pour les complexes amidinates de gallium regroupant les longueurs de liaisons Ga—N/Ga—Cl/Ga—Me ainsi que celle du squelette du ligand amidinate N—C, l'angle de chélation (NCN), le degré de pyramidalisation et le paramètre τ pour les structures penta-coordinées (3) (les longueurs de liaisons sont en angström)

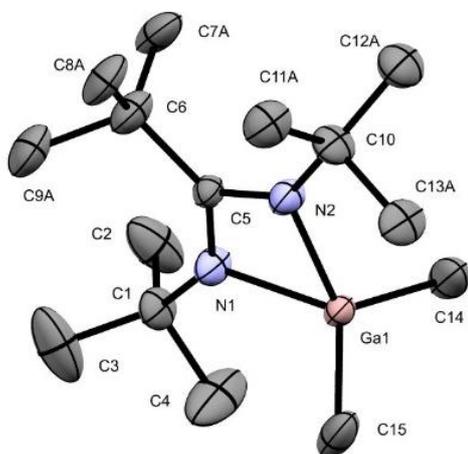


L3GaCl₂; $\overline{NCN} = 68,3^\circ$

Ga—X	2,149; 2,154	2,148; 2,151
Ga—N	1,939; 1,945	1,934; 1,944
N—C	1,331; 1,338	1,327; 1,331
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	359,2; 360,0	360,0

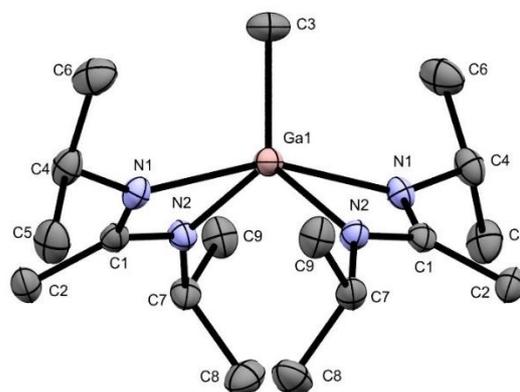


L4GaCl₂; $\overline{NCN} = 68,0^\circ$



L5GaMe₂; $\overline{NCN} = 65,6^\circ$

Ga—X	1,974; 1,975	1,960
Ga—N	1,980; 1,982	1,960; 2,216
N—C	1,336; 1,339	1,314; 1,346
$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$	359,9; 360	356,7; 358,3



L2GaMe; $\overline{NCN} = 63,3^\circ$; $\tau = 0,00$

2.2.1.4.2.2 Analyses par DRX de structures cristallographiques de gallium notables

Aucune structure cristallographique attendue n'a été obtenue avec les ligands **L8**, **L9** et **L10** synthétisés à partir du carbodiimide dissymétrique. Néanmoins, deux structures de complexes amidinate de gallium avec le ligand **L9** ont été obtenues. Des nouvelles structures cristallographiques lors des synthèses des complexes **LXGaCl₂/LX₂GaCl** ont également pu être résolues.

[(L6-κ²-N1,N2)Ga3-μ-O-Ga2Cl₃][L6H₂]⁺

Lors d'une expérience pour synthétiser le complexe **L6GaCl₂**, l'analyse des cristaux par DRX a révélé une espèce dimérique. Les atomes Ga3 et Ga3A représentent les positions possibles pour un unique centre de gallium, respectivement à 95 et 5%. Un ligand amidinate est coordonné par chélation à ce centre. Un atome d'oxygène coordine de manière pontante les deux centres gallium. Ce deuxième centre gallium entouré de 3 ligands chlores possède ainsi un degré d'oxydation +III et chargé négativement. Le complexe dimérique anionique est stabilisé par un cation amidinium (Figure 2-41).

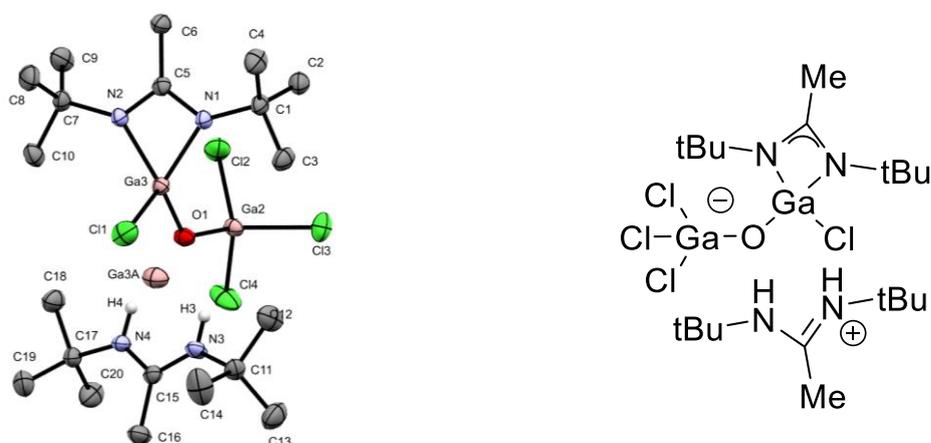


Figure 2-41: Structure cristallographique et sa représentation de **[(L6-κ²-N1,N2)Ga3-μ-O-Ga2Cl₃][L6H₂]⁺**

Les longueurs de liaisons N4—C15/N3—C15 confirment la présence d'un amidinium, avec la délocalisation des électrons sur le squelette NCN. Les longueurs de liaisons associées au ligand amidinate Ga—N et N—C sont concordantes avec celles observées précédemment pour les complexes amidinates monomériques de gallium (Tableau 2-17).

Liaisons (Å)				Angles (°)	
Ga3—N1	1,948(2)	N2—C5	1,334(2)	N1—Ga3—N2	67,93(7)
Ga3—N2	1,957(2)	N1—C5	1,336(3)	N1—C5—N2	109,6(2)
Ga2—O1	1,808(1)	N4—C15	1,320(3)	N3—C15—N4	117,0(2)
Ga3—O1	1,784(1)	N3—C15	1,322(3)	$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$ (°)	
				N1	356,0
				N2	358,3

Tableau 2-17: Longueurs de liaison, angles et degrés de pyramidalisation sélectionnés pour **[(L6-κ²-N1,N2)Ga3-μ-O-Ga2Cl₃][L6H₂]⁺**

Le complexe $[\text{L2Ga-}\mu\text{-O-GaCl}_3 \cdot \text{L6H}_2^+]$ résulte sans doute d'un réarrangement structural entre deux complexes L2GaCl_2 et des traces d'eau.

Dans le cas des complexes $\{[\text{EtNC}(\text{NtBu})\text{-CH}_2\text{-(tBuN)CNEt}]\text{-}\kappa^2\text{-N1,N2}\}\text{GaCl}_2$ et $(\text{L9H-}\kappa\text{-N1})\text{GaCl}_3$, des cristaux ont été obtenus lors de la concentration du solide isolé dans du pentane, lors de la synthèse du complexe L9GaCl_2 .

$(\text{L9H-}\kappa\text{-N1})\text{GaCl}_3$

Le complexe correspond au complexe commercial de gallium GaCl_3 auquel une amidine **L9H** s'est coordonnée. La protonation de l'azote N2 a conduit à un changement de ligand mais également de coordination. Le ligand amidinate **L9** est désormais un ligand amidine et se coordine de manière monodentate au gallium (Figure 2-42). Les longueurs de liaisons N1—C3 et N2—C3 étant de 1,33 Å sont équivalentes ; cela indique que la charge reste délocalisée sur le squelette N—C—N (Tableau 2-18). Bien que ce résultat soit reproductible, il n'a pas été possible de calculer un rendement. La constante d'acidité d'une amidine étant de 10^{-12} , une réaction acido-basique avec des traces d'eau est envisageable.

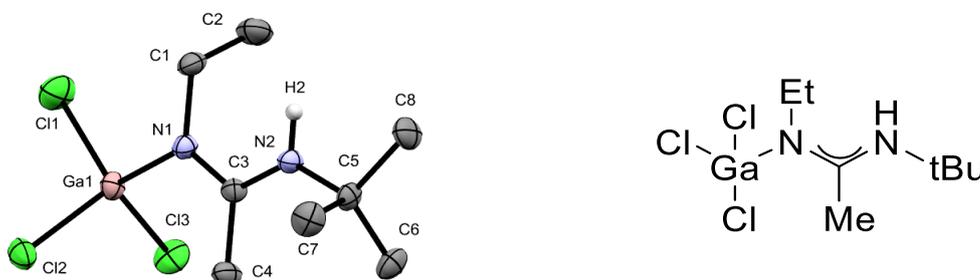


Figure 2-42: Structure cristallographique et sa représentation de $(\text{L9H-}\kappa\text{-N1})\text{GaCl}_3$

$(\text{L9H-}\kappa\text{-N1})\text{GaCl}_3$ Liaisons (Å)		$\{[\text{iPr-NC}(\text{iPr-NC}(\text{Me})\text{N-iPr})\text{N-iPr}]\text{AlMeCl}\} \cdot \text{Me}_2\text{AlCl}$ Liaisons (Å)	
Ga1—N1	1,9376(18)	Al1—N1	1,958(4)
N1—C3	1,327(3)	Al1—N3	1,911(4)
N2—C3	1,331(3)	C1—N1	1,283(5)
N1—C1	1,482(3)	C1—N2	1,406(5)
N2—C5	1,503(3)	C2—N4	1,366(5)
		C2—N3	1,312(5)

Tableau 2-18: Longueurs de liaison sélectionnées pour $(\text{L9H-}\kappa\text{-N1})\text{GaCl}_3$ et de $\{[\text{iPr-NC}(\text{iPr-NC}(\text{Me})\text{N-iPr})\text{N-iPr}]\text{AlMeCl}\} \cdot \text{Me}_2\text{AlCl}$

{[EtNC(NtBu)-CH₂-(tBuN)CNEt]-κ²-N1,N2}GaCl₂}

Le complexe de gallium possède deux ligands chlores ainsi qu'un ligand symétrique de formule EtNC(NtBu)-CH₂-(tBuN). Les longueurs de liaisons N2—C5/N13—C5/N1—C3/N8—C3 et C5—C4/C3—C4 sont respectivement aux alentours de 1,36 et de 1,40 Å indiquant une délocalisation de la charge sur l'ensemble de ces atomes. De plus, les degrés de pyramidalisation semblent indiquer la planéité du cycle formé par le ligand et le centre métallique gallium notamment avec des valeurs très proches de 360°. Enfin, les longueurs de liaisons Ga—N de l'ordre de 1,87 Å sont plus courtes que celles observées dans la partie 2.2.1.4.2.1 et pourrait être expliquer par une densité électronique partagée plus importante (Tableau 2-19). L'ensemble de ces données semble indiquer la présence d'un cycle aromatique à six chaînons dans la structure cristallographique auquel le centre métallique gallium participerait.

		Liaisons (Å)			Angles (°)		$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$ (°)	
{[EtNC(NtBu)-CH ₂ -(tBuN)CNEt]-κ ² -N1,N2}GaCl ₂	Ga1—N2	1,867(3)	N2—C5	1,352(5)	N2—Ga1—N1	102,30(14)	N1	359,9
	Ga1—N1	1,871(3)	N13—C5	1,358(5)	C5—C4—C3	129,5(4)	N2	359,8
	Ga1—Cl1	2,1904(13)	N1—C3	1,354(5)				
	Ga1—Cl2	2,1550(14)	N8—C3	1,362(5)				
	C4—C5	1,399(6)	C4—C3	1,407(6)				
{[EtNC(NtBu)-CH ₂ -(tBuN)CNEt]-κ ² -N1,N2}GaCl ₂	Ga—N1	1,949(1)	N3—C2	1,387(2)	N1—Ga—N3	101,5(4)	N1	359,9
	Ga—N3	1,899(1)	N2—C2	1,477(2)	C2—N2—C1	120,2(1)	N2	356,4
	Ga—Cl1	2,194(3)	N2—C1	1,358(2)			N3	343,5
	Ga—Cl2	2,181(3)	N1—C1	1,334(2)				
	C1—N4	1,374(2)	C2—N5	1,265(2)				

Tableau 2-19: Longueurs de liaison, angles et degrés de pyramidalisation sélectionnés pour les complexes {[EtNC(NtBu)-CH₂-(tBuN)CNEt]-κ²-N1,N2}GaCl₂ et [iPrN{C(NiPr)=NiPr}{C(=NiPr)NiPr₂}GaCl₂]⁷⁰

Un équilibre de tautomérie ainsi que des traces de carbodiimide peuvent expliquer la formation de cette nouvelle espèce aromatique. Une publication de Melen *et al.*⁷⁰ présente un comportement similaire lors de la présence d'un complexe guanidinate de gallium et d'un carbodiimide. La réaction ne semble pas avoir lieu entre le complexe guanidinate de lithium et le carbodiimide pointant l'importance du rôle du gallium ici.

La migration d'un proton du substituant Me du complexe **L9Li** permet de changer la délocalisation électronique bien que l'équilibre de tautomérie soit en défaveur de cette nouvelle espèce (Figure 2-43, a). Le mécanisme proposé ici est concerté entre le carbodiimide, le trichlorure de gallium et le complexe **L9Li**. Une réorganisation interne par la présence du gallium expliquerait le couplage du complexe **L9Li** et du carbodiimide par l'attaque nucléophile du substituant endocyclique méthyl sur le carbone électrophile du carbodiimide (Figure 2-43, b et c). Ce mécanisme s'appuie sur la formation d'un ligand possédant un squelette conjugué possédant deux formes mésomères (Figure 2-43, d).

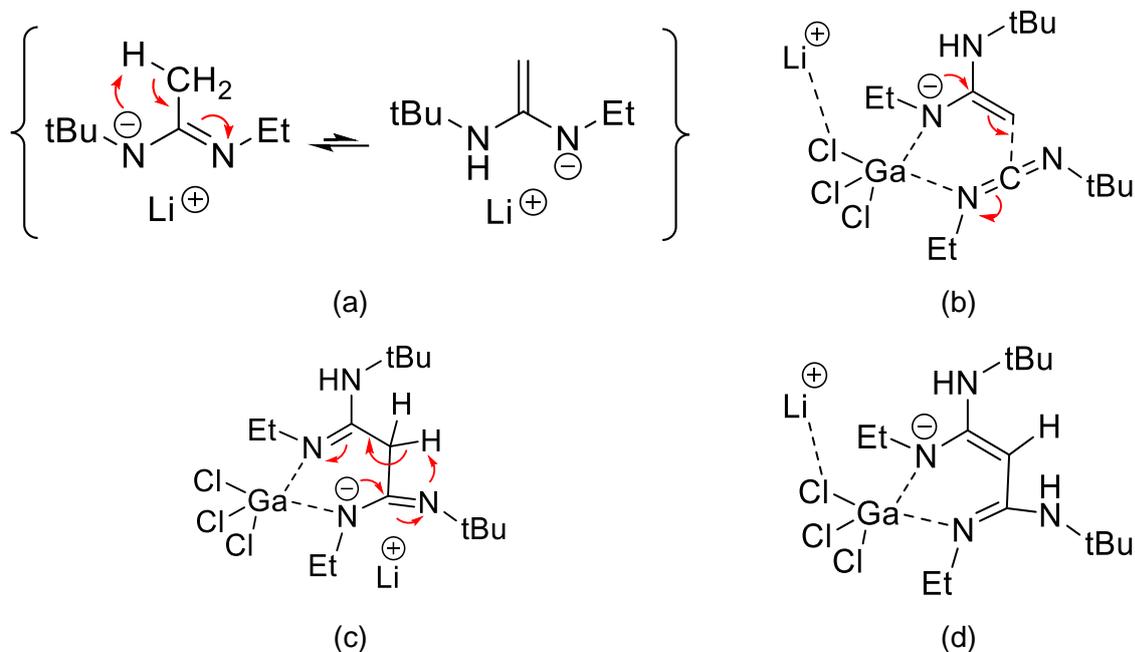


Figure 2-43: (a) Equilibre de tautomérie du complexe **L9Li**
 (b), (c) et (d) Mécanisme proposé pour la formation de **[EtNC(NtBu)-CH₂-(tBuN)CNEt]GaCl₂** dont le nouveau ligand possède un squelette conjugué

Néanmoins, les longueurs de liaisons Ga—N sont plus courtes dans le cas de $\{[\text{EtNC}(\text{NtBu})\text{-CH}_2\text{-(tBuN)CNEt}]\text{-}\kappa^2\text{-N1,N2}\}\text{GaCl}_2$ tandis que celles Ga—Cl sont inchangées comparées à la structure publiée $[\text{iPrN}\{\text{C}(\text{NiPr})=\text{NiPr}\}\{\text{C}(\text{=NiPr})\text{NiPr}_2\}]\text{GaCl}_2$. Les différences observées entre les angles N—Ga—N et N—C—N sont respectivement de 18,7 et 27,2° pour la structure publiée et la nouvelle structure présentée ici, rendant la géométrie du cycle aromatique encore plus déformée (Figure 2-44).

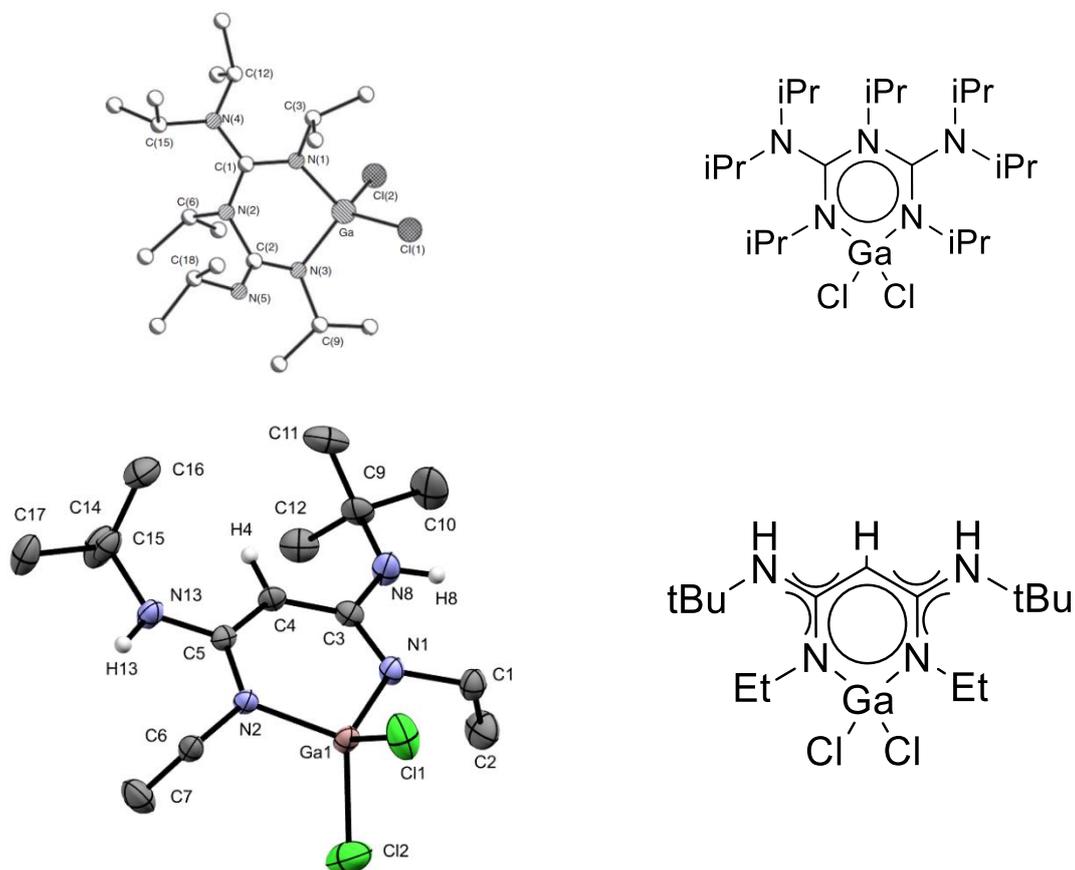


Figure 2-44: Structures cristallographiques et représentations de $\{[\text{EtNC}(\text{NtBu})\text{-CH}_2\text{-(tBuN)CNEt}]\text{-}\kappa^2\text{-N1,N2}\}\text{GaCl}_2$ et $[\text{iPrN}\{\text{C}(\text{NiPr})=\text{NiPr}\}\{\text{C}(\text{=NiPr})\text{NiPr}_2\}]\text{GaCl}_2$ (reproduction de la publication de Melen et al.⁷⁰)

$[(\mu\text{-OEt})(\text{L1-}\kappa^2\text{-N1,N2})\text{GaCl}]_2$

Des cristaux oranges en plus de cristaux transparents du complexe $\text{L1}_2\text{GaCl}$, ont été obtenus. Le complexe $[(\mu\text{-OEt})(\text{L1-}\kappa^2\text{-N1,N2})\text{GaCl}]_2$ est un complexe amidinate dimérique de gallium lié par des substituant alkoxy pontant. Chaque centre de gallium possède un ligand amidinate **L1** chélaté et un ligand chlore. Deux ligands alkoxy de type LX relient ainsi les deux centres gallium. Il existe des centaines de complexes dimériques de gallium avec des ligands oxygènes pontants. Aucun complexe dimérique amidinate de gallium avec un tel système a été publié à ce jour à ma connaissance (Figure 2-45).

Il a été choisi de le comparer avec un complexe dimérique de gallium possédant un ligand diiminophosphinate, c'est-à-dire un autre ligand N-hétérocycle dont un phosphore est à la place du carbone endocyclique dans un ligand amidinate.¹⁵²

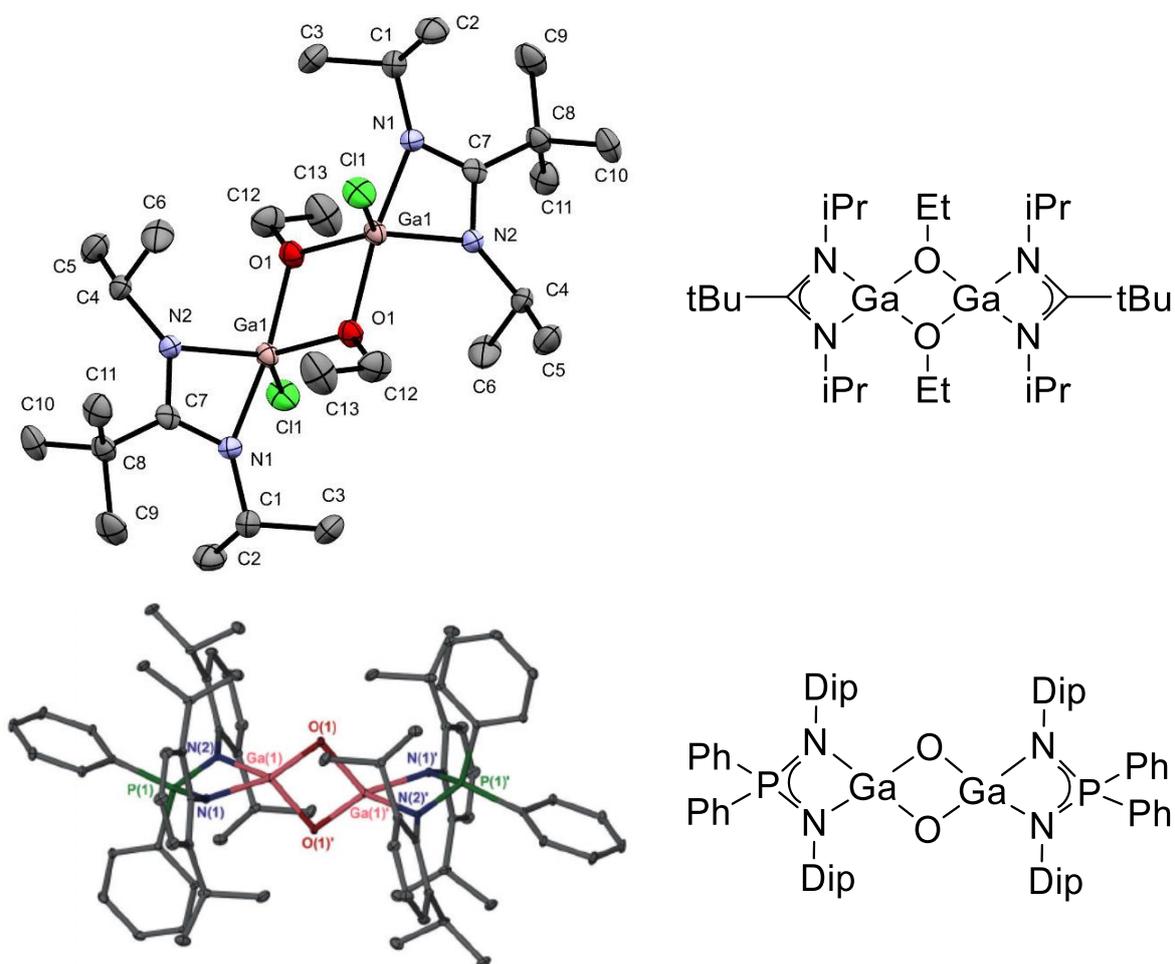


Figure 2-45: Structures cristallographiques de $[(\mu\text{-OEt})(\text{L1-}\kappa^2\text{-N1,N2})\text{GaCl}]_2$ et $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})_2\text{GaO})_2]$ (Dip = 2,6-*i*PrC₆H₃; Ph = C₆H₅) (reproduction de la publication de Hawley et al.¹⁵²)

Les ligands oxygènes pontants étant de type X_2 dans le complexe $[(Ph_2P(NDip)_2GaO)_2]$, les longueurs de liaison Ga—O sont plus courtes que celles du complexe $\mu-O_2-(L1GaCl)_2$ dont les ligands éthanolates sont de type XL. Les ligands amidinates et diiminophosphinates se coordinent par chélation aux centres gallium. Des longueurs de liaisons Ga—N similaires sont observées tandis que l'angle de chélation est plus grand de 10° dans le cas du complexe $[(Ph_2P(NDip)_2GaO)_2]$. De même pour les angles Ga—O—Ga, ces derniers sont plus grands dans le complexe $[(Ph_2P(NDip)_2GaO)_2]$ (Tableau 2-20).

		Liaisons (Å)			Angles (°)		$\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n$ (°)	
$[(\mu-OEt)(L1-\kappa^2-N1,N2)GaCl]_2$	Ga1—N2	1,962(4)	Ga1—O1	1,923(3) 1,989(3)	N2—Ga1—N1	66,37(15)	N1	357,0
	Ga1—N1	2,020(4)	N2—C7	1,363(5)	Ga1—O1—Ga1	104,01(14)	N2	358,6
	Ga1—Cl1	2,2234(14)	N1—C7	1,339(6)				
$[(Dip)LGaO]_2^{12}$	Ga1—N2	1,976(1)	Ga1—O1	1,8149(8) 1,8519(9)	N2—Ga1—N1	75,87(4)	N1	353,6
	Ga1—N1	1,9672(9)	N2—P1	1,6285(8)	Ga1—O1—Ga1	87,48(4)	N2	359,2
	N1—P1	1,622(1)						

Tableau 2-20: Longueurs de liaison, angles et degrés de pyramidalisation sélectionnés pour $[(\mu-OEt)(L1-\kappa^2-N1,N2)GaCl]_2$ et $[(Ph_2P(NDip)_2GaO)_2]$

L'ensemble de ces structures cristallographiques de complexe amidinate inattendues résulte le plus souvent d'une pollution lors des expériences de cristallisation en atmosphère contrôlée et non durant la synthèse des complexes. Ces structures confirment notamment la forte affinité de l'oxygène et du gallium.

2.2.2 Conclusions sur les complexes amidinates de gallium

Le développement d'une synthèse modulaire a permis la synthèse de 26 complexes amidinates de gallium à partir de 8 complexes amidinate de lithium. Ces derniers se distinguent par le type de chaîne de leurs substituants et la dissymétrie qu'ils peuvent induire. Lors de la transmetallation par le gallium, il est possible de contrôler le nombre de ligands amidinates introduits dans la sphère de coordination. Enfin la dernière étape de cette voie de synthèse permet d'échanger les ligands chlores par des méthyles et ainsi augmenter la volatilité des complexes obtenus.

Une méthode d'investigation sur des quantités infimes a été employée afin d'explorer la coordination des ligands amidinates au métal gallium. Les complexes amidinates de gallium ont été purifiés par sublimation ou distillation sous vide afin d'estimer leurs volatilité et stabilité thermique. Ils ont été caractérisés par analyses spectroscopiques (RMN ^1H et 13) et par DRX. Ainsi 17 structures cristallographiques ont été obtenues. Ces caractérisations ont permis d'accéder aux données structurales des complexes et à leur pureté.

En plus de la pureté, les critères de volatilité et de stabilité thermiques ont été ainsi estimés pour les complexes amidinates de gallium. Ces derniers sont évalués dans le chapitre suivant.

2.3 Complexes triazénures de gallium

2.3.1 Voie de synthèse

La voie de synthèse sélectionnée, similaire à celle des complexes amidinates, consiste à former le complexe triazénure de lithium à partir d'un azoture et d'un organolithien, sans l'isoler pour des raisons de sécurité, et de poursuivre par une transmetalation en présence de GaCl_3 (Figure 2-46).⁵⁵ C'est la voie 2 présentée précédemment (1.4.3.1).

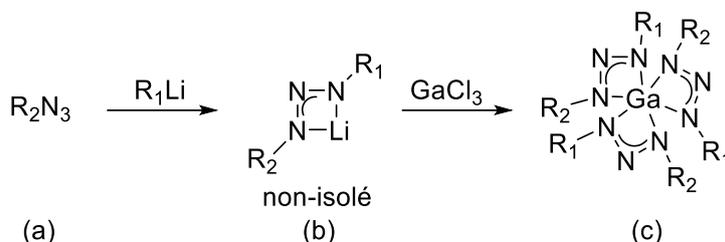


Figure 2-46: Schéma de synthèse générale des complexes triazénures de gallium (c) à partir d'un azoture (a) via le complexe triazénure de lithium associé (b) ($R_1, R_2 = \text{alkyles}$)

2.3.2 Obtention des azotures

Les azotures 2-azidopropane (Figure 2-47 a) et 2-azido-2-méthylpropane (Figure 2-47 b) ont été choisis afin d'obtenir des complexes triazénures avec des substituants semblables à ceux des complexes amidinates. Ils ont permis l'obtention de complexes volatiles tout en gardant une masse molaire assez basse et un encombrement stérique modéré. L'utilisation de substituants plus légers tels que des groupements méthyle ou éthyle, pourrait soulever des risques d'explosivité encore plus élevés.

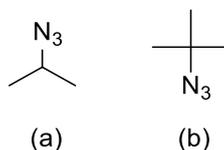


Figure 2-47: Azotures sélectionnés : 2-azidopropane (a) et 2-azido-2-méthylpropane (b)

Il serait ainsi possible de synthétiser des complexes triazénures de gallium symétriques ou non et de faire varier la masse molaire et l'encombrement moléculaire lors de la synthèse d'une série de complexes.

Un protocole décrit dans la publication de Swetha *et al.*¹⁵³ proposant une méthode générale de synthèse d'azoture à partir de NaN_3 et un composé alkylé, a été adapté. Après 1h30 de chauffage à reflux dans un système THF/ H_2O , la phase organique est séparée, lavée plusieurs fois à l'eau et enfin séchée sur Na_2SO_4 .

2.3.2.1 2-azidopropane

2.3.2.1.1 Tentative de synthèse

D'après le spectre RMN ^1H , la conversion de $i\text{PrBr}$ semble faible, un ratio de 3 est observé entre les signaux de $i\text{PrBr}$ et ceux de l'azoture correspondante. L'attribution des signaux a été fait par comparaison avec une source commerciale, le décalage de $\Delta\delta = 0,06$ ppm observée pouvant être due à une différence de solvant (Figure 2-48).

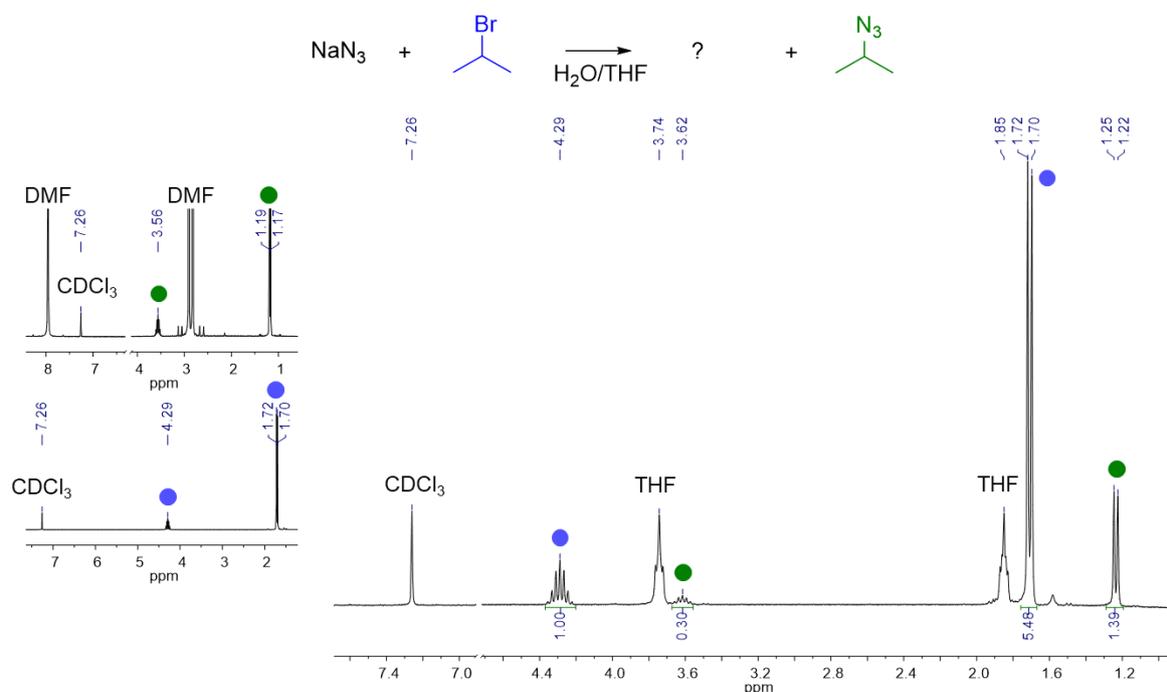


Figure 2-48: Faible conversion de $i\text{PrBr}$ - spectre RMN ^1H issu de la réaction entre NaN_3 et $t\text{BuBr}$ (miniatures des spectres RMN ^1H de $i\text{PrBr}$ et de $i\text{PrN}_3$)

Après de nombreuses tentatives, le mélange issu de la réaction entre le 2-azidopropane et NaN_3 n'a pas pu être purifié.

2.3.2.1.2 Traitement de l'azoture commercial

L'azoture $i\text{PrN}_3$ étant disponible commercialement en solution dans le DMF, un protocole a été établi afin d'éliminer le solvant DMF, puisque celui-ci réagit avec un organolithien et qu'il est prévu d'utiliser dans la première étape de synthèse des complexes triazénures de gallium ici explorée (Figure 2-49).

La distillation sous pression réduite (1.10^{-3} mbar) à -40 °C conduisant toujours à un mélange $iPrN_3/DMF$, l'azoture $iPrN_3$ est extrait au diéthyloxy, lavé à l'eau et séché sur Na_2SO_4 . Avant toute réaction, le mélange $iPrN_3/Et_2O$ est également dégazé.

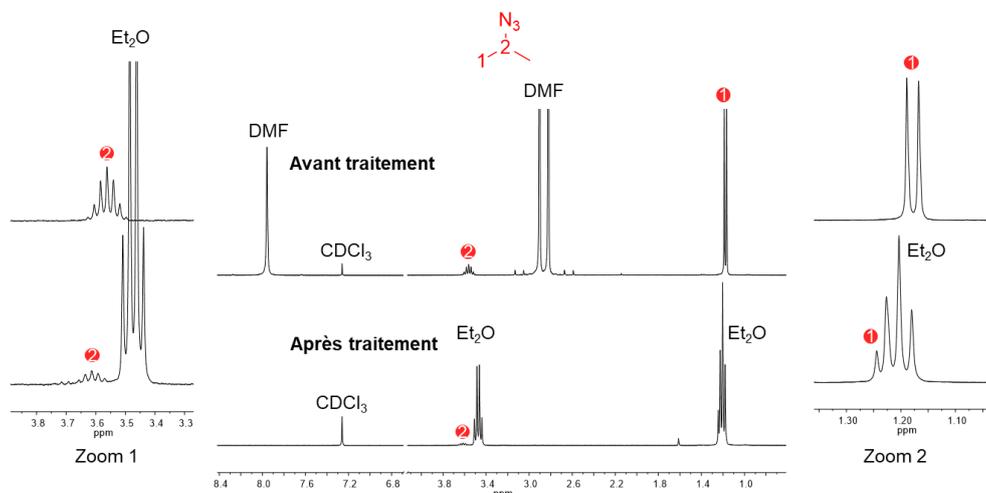


Figure 2-49: Superposition des spectres RMN 1H du mélange $iPrN_3/DMF$ avant et après le traitement

2.3.2.2 2-azido-2-méthylpropane

D'après le spectre RMN 1H , une réaction compétitive a lieu ne permettant pas d'obtenir le composé azoture désiré pur. Le tertbutanol a été identifié en comparant les signaux observés avec ceux de la littérature, sans doute formé par l'hydroxylation du 2-bromo-2-méthylpropane. Il a néanmoins été possible par traitement de la phase organique. Le composé $tBuN_3$ est extrait au diéthyloxy, puis lavé à l'eau et enfin séché sous vide à -40 °C afin d'obtenir un liquide incolore ($R = 9\%$). Le faible rendement peut s'expliquer en partie, par l'étape d'isolation sous pression réduite, le produit désiré étant très volatile (Figure 2-50).

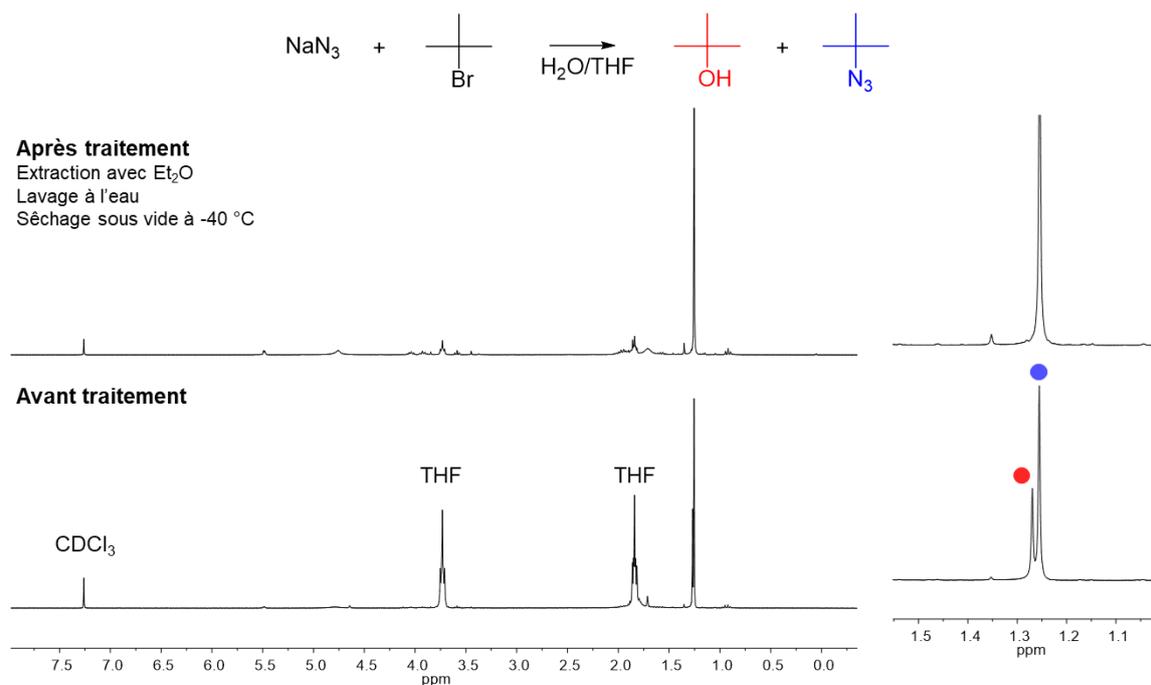


Figure 2-50: Nouveau traitement de la phase organique - Superposition des spectres RMN 1H avant et après traitement conduisant à $tBuN_3$ (zoom du spectre à droite)

2.3.3 Synthèse des complexes triazénures de gallium

Afin de garder un ratio N/C supérieur à 1 et limiter les risques associés à des composés fortement azotés, les organolithiens *n*BuLi et *t*BuLi ont été sélectionnés. Les complexes triazénures associés n'étant pas isolés, le suivi de réaction est plus difficile.

2.3.3.1 Synthèse du complexe (*i*PrNNN*t*Bu)₃Ga

Les premières synthèses en un pot utilisant seulement le diéthyler comme solvant de réaction, ont conduit à des mélanges difficilement interprétables.

Le groupe de Pedersen a récemment publié la synthèse d'un complexe triazénures de gallium en utilisant un système de solvant à base de THF/pentane lors de l'étape de transmetalation par le complexe GaCl₃.⁵⁵ Dans le cadre du développement de complexes triazénures du groupe 13, le même groupe a publié la synthèse de plusieurs complexes triazénures d'aluminium utilisant seulement le diéthyler comme solvant.¹⁴⁰ Envisageant que la coordination au gallium pourrait être facilitée par la présence d'un solvant coordinant nous avons testé différents systèmes de solvant.

En réalisant l'ajout du précurseur GaCl₃ dans le THF à une solution de triazénure de lithium dans l'éther (conduisant ainsi à un système 50/50 Et₂O/THF), il a été possible de synthétiser un nouveau complexe dissymétrique triazénures de gallium avec un très faible rendement de R = 9%. Ce nouveau complexe (*i*PrNNN*t*Bu)₃Ga a été purifié par sublimation et caractérisé par RMN ¹H/¹³C. Ce dernier se sublime ainsi vers T_{subli.} = 85 °C sous vide primaire dynamique, contrairement aux complexes amidinates les plus volatiles distillés/sublimés sous vide primaire statique (Figure 2-51). En comparaison, le complexe (*i*PrNNNiPr)₃Ga (synthétisé par le groupe de Pedersen) se sublime aux alentours de 90 °C à 0,5.10⁻² mbar avec un rendement de 62% et possède ainsi une volatilité similaire.⁵⁵

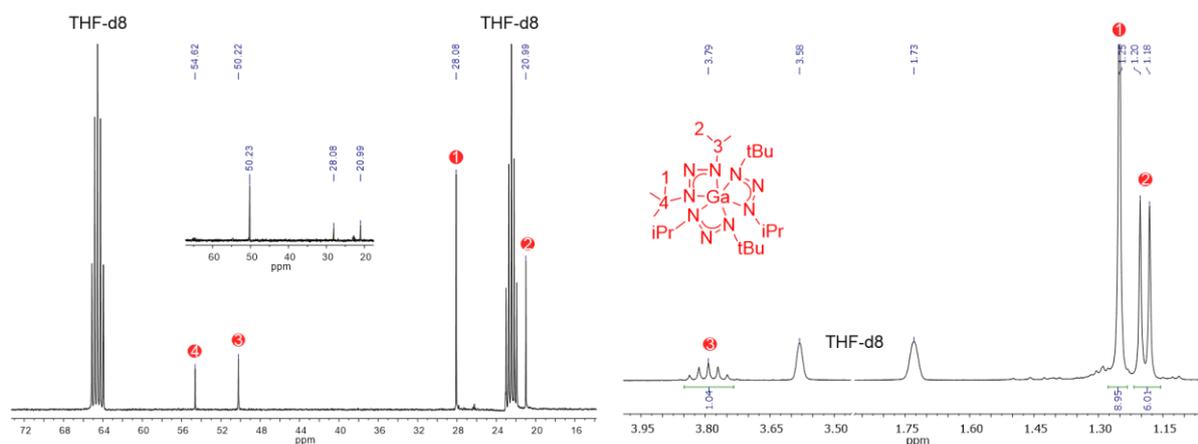


Figure 2-51: Spectres RMN ¹H/¹³C du complexe sublimé (*i*PrNNN*t*Bu)₃Ga

2.3.3.1.1 Structure cristallographique associée

Des monocristaux du complexe ont été obtenus dans le pentane et analysés par DRX. La structure obtenue confirme la présence de Gallium. Les ligands organiques coordonnés sur ce dernier sont désordonnés sur plusieurs positions. La résolution structurale n'est pas simple. Un modèle contraint est nécessaire pour décrire les données de diffraction). Les atomes les plus proches des azotes, sont à une distance moyenne de 2,03 Å et correspondent aux azotes coordonnés au gallium des ligands triazénures. Les deuxièmes plus proches sont également des azotes, à une distance moyenne de 2,43 Å et correspondent aux azotes centraux des ligands triazénures. La somme de la densité électronique sur ces positions correspond à neuf azotes. Ainsi, il y a un centre métallique gallium entouré de trois ligands triazénures (Figure 2-52).

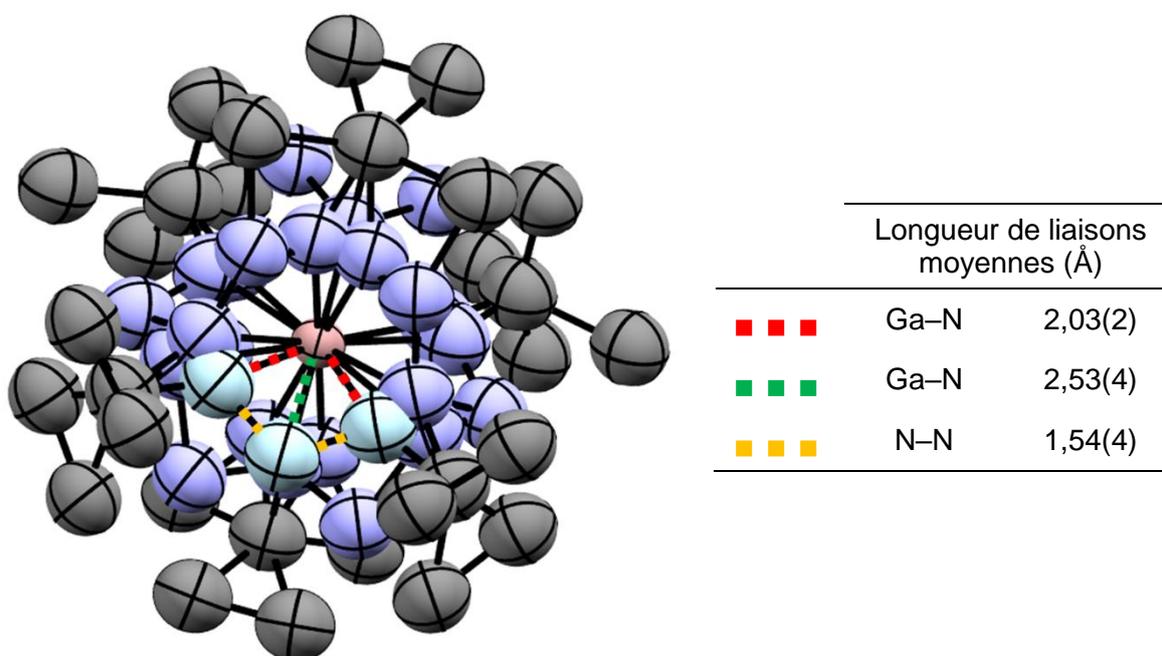
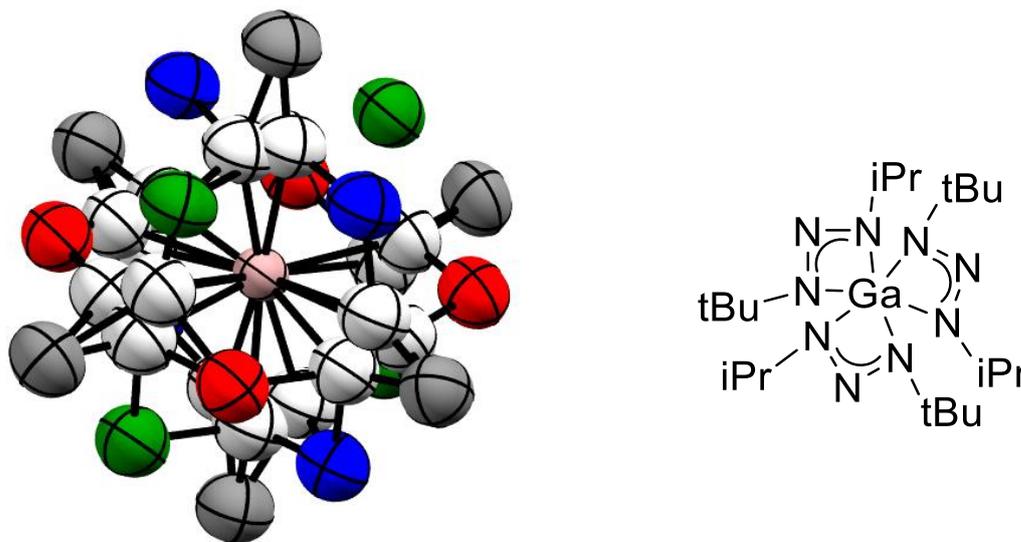


Figure 2-52: Représentation cristallographique du complexe $(t\text{BuNNNiPr})_3\text{Ga}$ et les longueurs types aux ligands triazénures

Chaque ligand triazénure est délocalisé sur quatre positions. Les quatre positions possibles de ce dernier sont visibles plus facilement en ne tenant compte que des azotes centraux des ligands triazénures. Ces derniers sont représentés par les atomes rouges, verts et bleus. Les atomes blancs correspondent aux azotes coordonnés au gallium et des incertitudes demeurent sur leurs positions (Figure 2-53).

Concernant les substituants *i*Pr et *t*Bu, seuls les carbones en alpha des azotes sont représentés, soit six carbones décrits (en noir). Les atomes de carbone en bêta des azotes se répartissent sur une multitude de positions sans distinction entre groupements. Il est donc impossible de différencier les groupements *t*Bu et *i*Pr par DRX. Le spectre RMN ^1H a prouvé la présence des deux substituants différents.



Il n'a pas été possible de décrire la totalité du complexe triazénures de gallium selon la densité électronique présente. Les atomes de carbones et d'hydrogènes des groupements *t*Bu et *i*Pr ne sont pas représentés. En effet, le désordre observé sur ces derniers rend impossible un traitement plus approfondi des données enregistrées. L'insertion d'une molécule de solvant pourrait permettre d'obtenir un modèle structural complet, en cassant la symétrie.

2.3.3.1.2 Différences observées entre la structure cristallographique obtenu et celle d'un complexe similaire

La groupe de Pedersen a publié notamment la structure cristallographique d'un complexe homoleptique triazénures de gallium comparable : le complexe $(iPrNNNiPr)_3Ga$.⁵⁵ Ce dernier possède une géométrie octaédrique déformée et ses ligands sont délocalisés de manière similaire, sur quatre positions. A nouveau, les atomes rouges, verts et bleus correspondent aux azotes centraux des ligands triazénures répartis sur 12 positions possibles. Les différentes positions qu'occupent les atomes de carbones des substituants iPr sont représentés. (Figure 2-54).

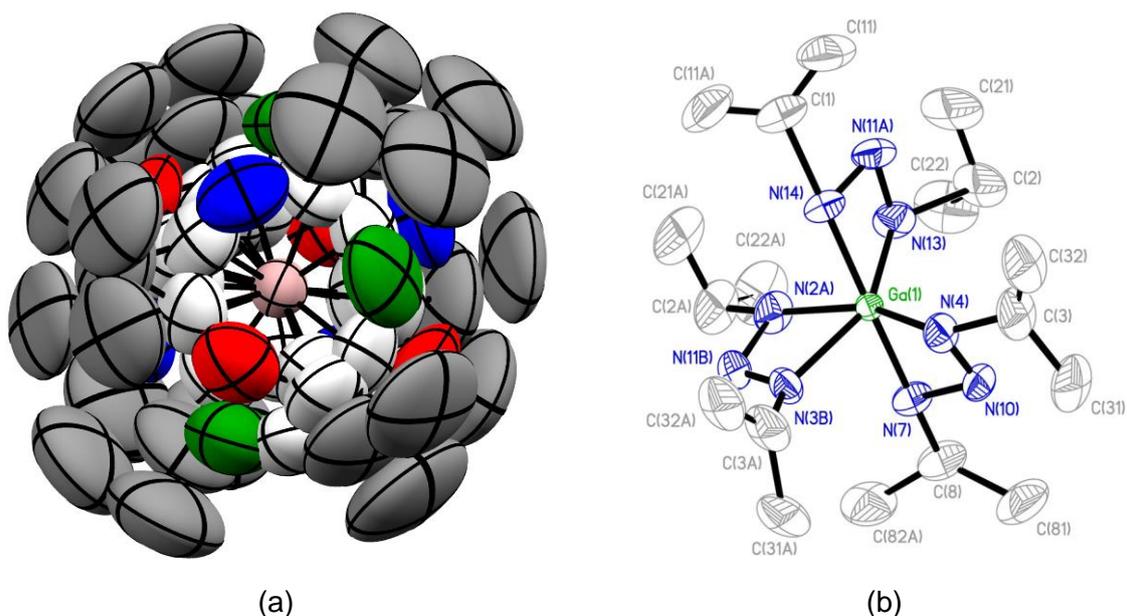


Figure 2-54: Structures cristallographiques issus du fichier de cristallisation (a) et celle publiée (b), d'un autre complexe triazénures de gallium $(iPrNNNiPr)_3Ga$ (reproduction de la publication de Rouf et al.⁵⁵)

La symétrie des substituants portés par les ligands triazénures a sans doute permis d'appliquer des contraintes plus faibles et donc une résolution plus simple de la structure. Des longueurs de liaisons Ga–N similaires sont observées (Tableau 2-21).

Tableau 2-21: Longueurs de liaisons moyennes Ga–N des complexes homoleptiques triazénures de gallium

	$(iPrNNNiPr)_3Ga$	$(iPrNNNtBu)_3Ga$
Ga–N moy (Å)	2,09(3)	2,03(2)

2.3.3.2 Synthèse du complexe $(t\text{BuNNNtBu})_3\text{Ga}$

L'azoture $t\text{BuN}_3$ synthétisé précédemment a été mis en présence de $t\text{BuLi}$. Après une nuit d'agitation, le trichlorure de gallium est ajouté afin de former un complexe homoleptique tris-triazénures de gallium symétrique et fortement encombré.

En comparant plusieurs expériences aux conditions réactionnelles proches, un singulet à $\delta = 1,15$ ppm est commun à tous. Ce dernier pourrait ainsi correspondre aux groupements équivalents $t\text{Bu}$. A nouveau, le solvant THF semble être indispensable à la bonne conversion des réactifs lors de l'étape de transmétallation par l'ajout de GaCl_3 (Figure 2-55).

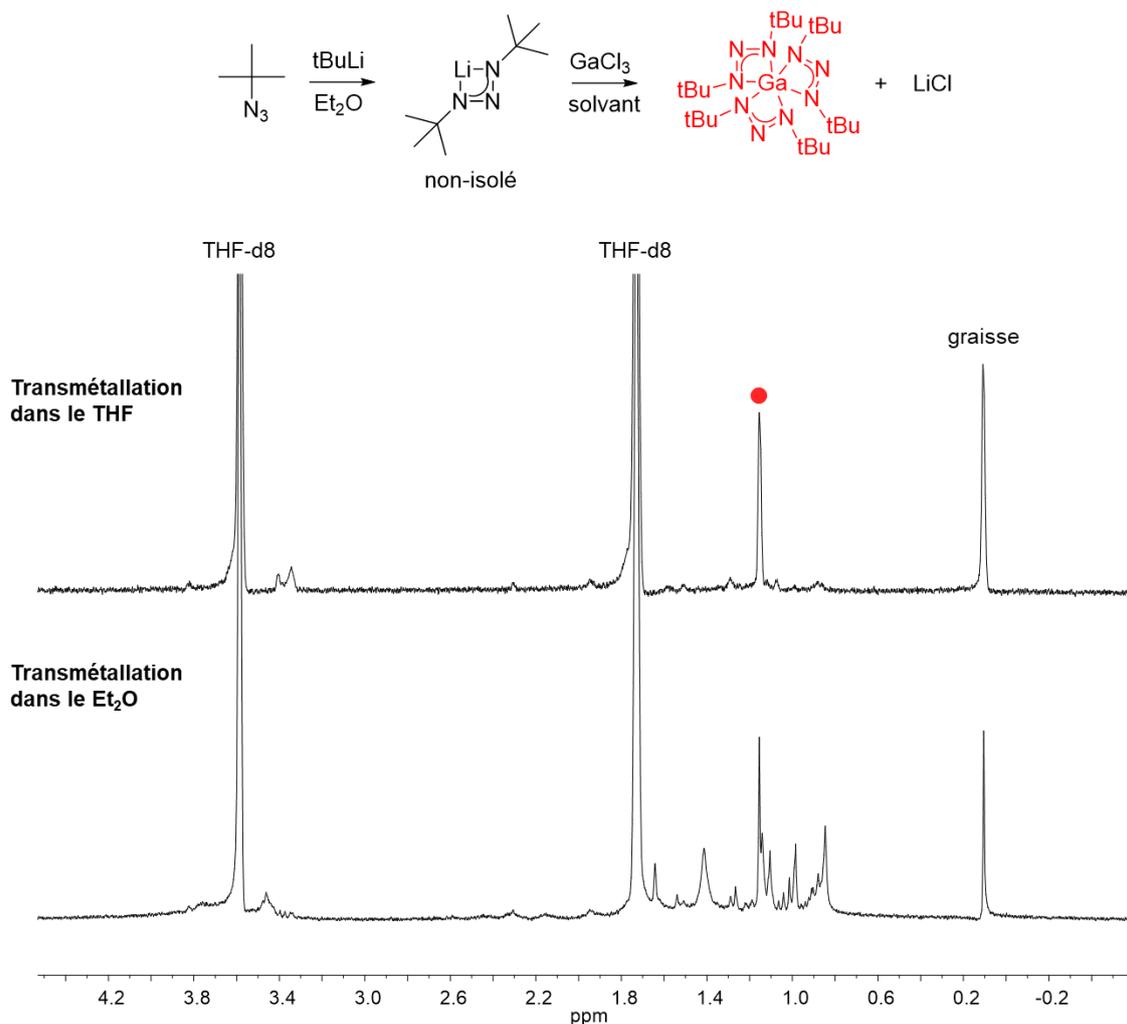


Figure 2-55: Superposition des spectres RMN ^1H de deux expériences pour synthétiser le complexe $(t\text{BuNNNtBu})_3\text{Ga}$ variant selon le solvant utilisé dans la 2^{ème} étape

Lors de tentatives de purification par sublimation afin notamment d'éliminer le sel LiCl mais également d'estimer la volatilité thermique du nouveau composé, il semblerait que le nouveau complexe triazénure de gallium subisse une transformation chimique, quand bien même les substituants tBu permettent d'éviter des transferts d'hydrogène (Figure 2-56).¹⁴² Ce nouveau complexe triazénure de gallium n'a pas pu être isolé pour des caractérisations supplémentaires.

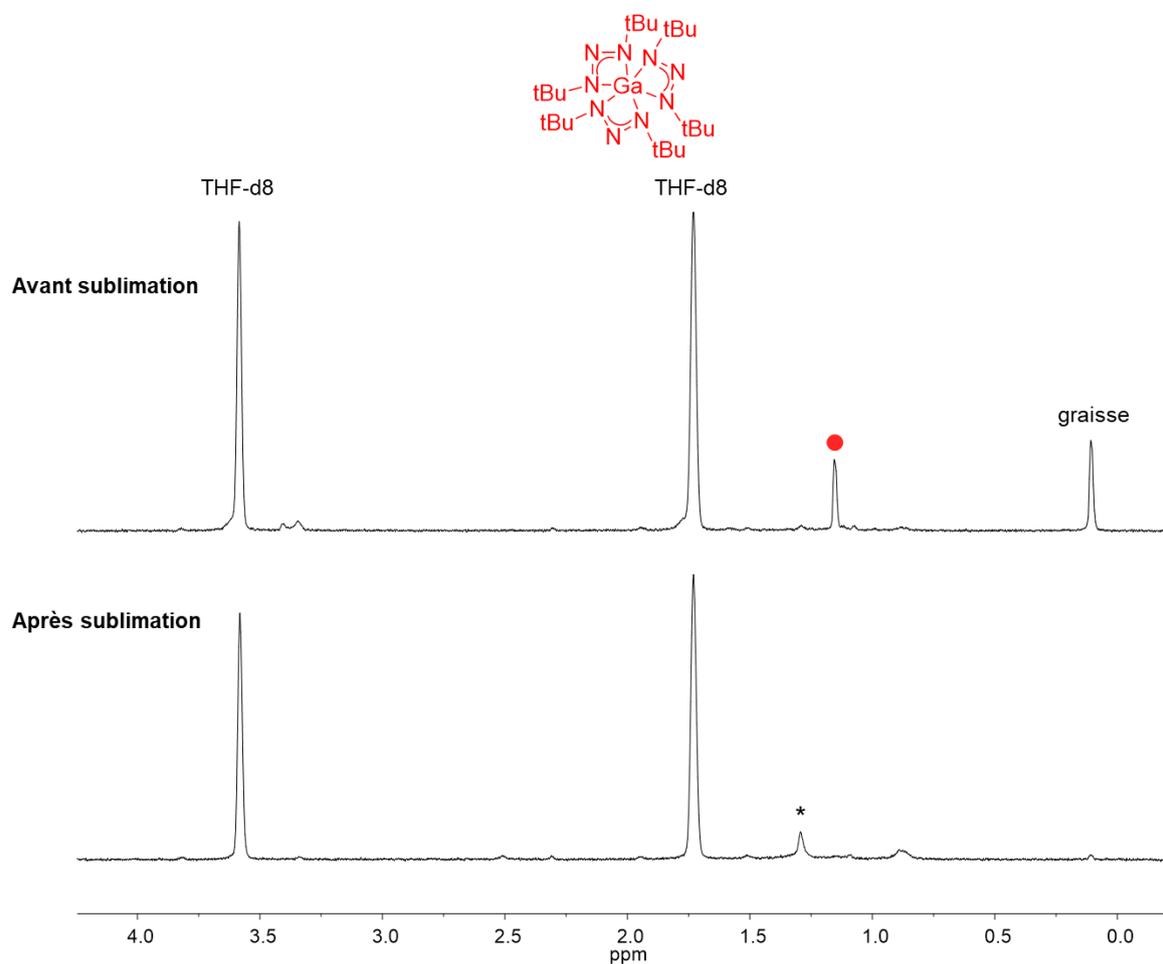


Figure 2-56: Superposition des spectres RMN ¹H avant et après sublimation du potentiel complexe (tBuNNNtBu)₃Ga

2.3.4 Conclusions sur les complexes triazénures de gallium

L'utilisation de complexes triazénures en ALD est très récente et des premiers travaux sur ce type de précurseurs pour les éléments des groupes principaux tels que l'aluminium, l'étain ou encore le plomb ont été très récemment publiés.^{140,141}

La synthèse des azotures dans des conditions douces est difficile, parmi les deux synthétisés, seul l'azoture tBuN₃ semble pur. Les risques associés à leurs synthèses sont également un frein à un développement rapide de ces espèces chimiques.

Le nouveau complexe homoleptique tris-triazénures de gallium (iPrNNNtBu)₃Ga a été synthétisé à partir de l'azoture commercial iPrN₃ et de l'organolithien tBuLi. L'utilisation d'un solvant coordinant, ici le THF, semble indispensable à la synthèse de complexes triazénures de gallium. Il a été caractérisé par spectroscopies RMN ¹H/¹³C et par DRX, bien que sa grande symétrie empêche l'obtention d'une structure complète. La stabilité thermique et la volatilité ont également été estimées et il pourrait ainsi être un précurseur ALD (Figure 2-59).

Comme le développement des complexes amidinates, l'ensemble de ces premières synthèses s'inscrivent dans une volonté de développer des séries de complexes similaires de gallium et ainsi compléter la bibliothèque de précurseurs ALD.

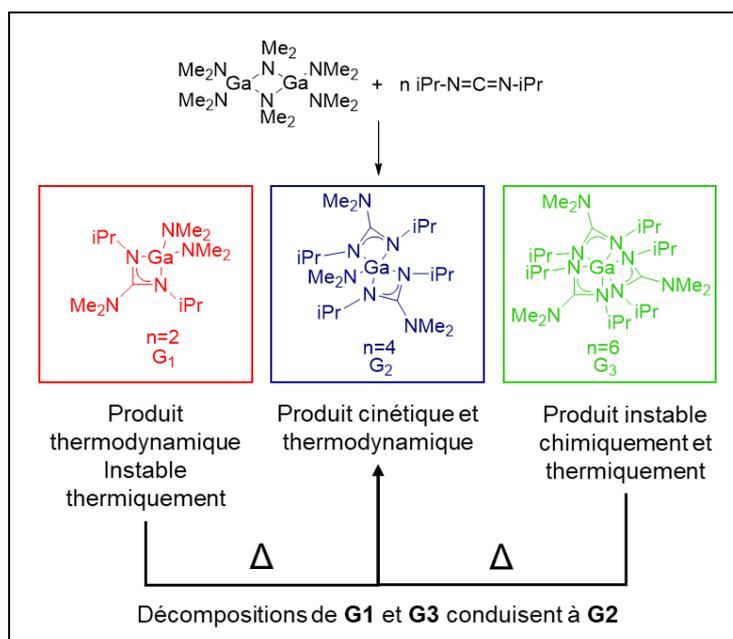


Figure 2-57: Résumé illustré sur les complexes guanidates de gallium

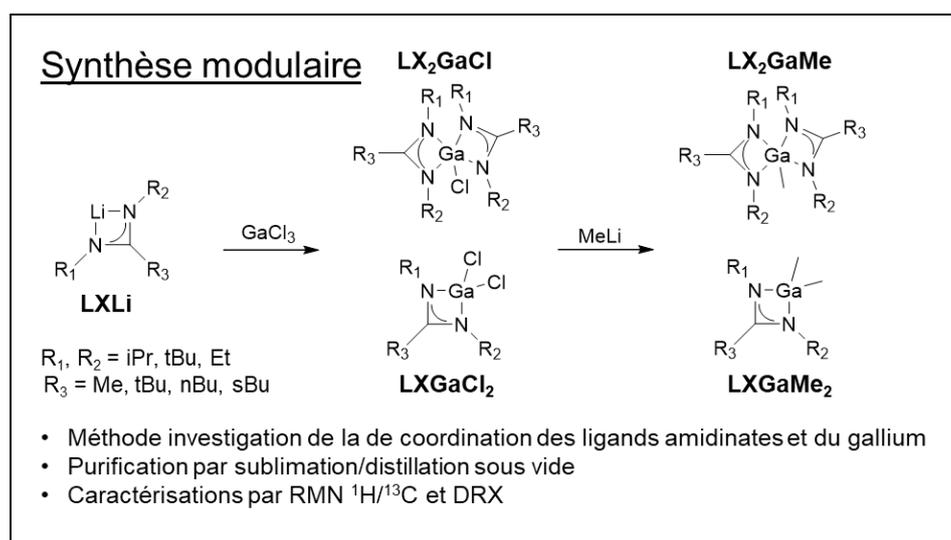


Figure 2-58: Résumé illustré sur les complexes amidinates de gallium

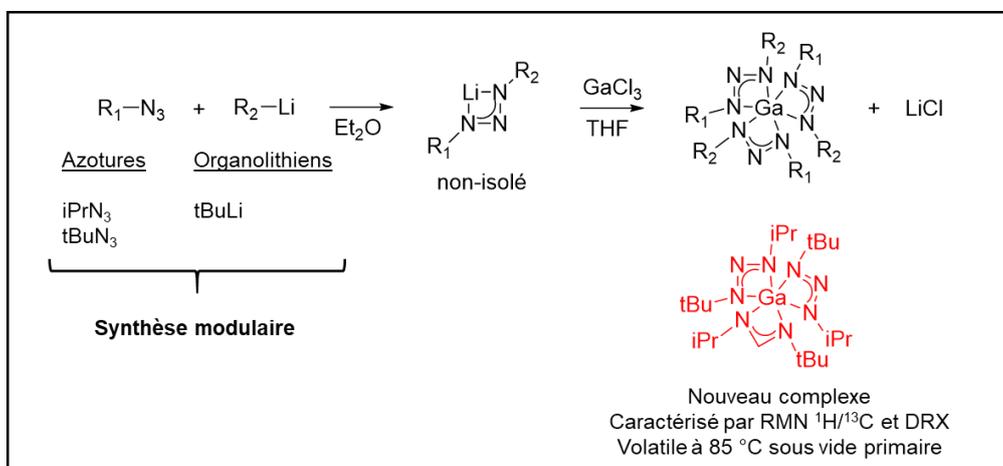


Figure 2-59: Résumé illustré sur les complexes triazénures de gallium

CHAPITRE 3: ANALYSES THERMIQUES DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM.....115

3.1	METHODOLOGIE DES ANALYSES THERMIQUES.....	115
3.1.1	CONDITIONS DE PRESSION	115
3.1.2	CONDITIONS DE TEMPERATURE	115
3.1.3	PESEE DES ECHANTILLONS.....	116
3.1.4	OBTENTION DES SIGNAUX TG/DSC	117
3.1.5	DETERMINATION DES TEMPERATURES D'EVAPORATION ET DE FUSION	117
3.1.6	EVALUATION DES POURCENTAGES DE RESIDUS DES COMPOSES APRES ATG/DSC	118
3.1.7	EVALUATION DU PROFIL DE PERTE DE MASSE.....	118
3.1.8	DECONVOLUTION DES PICS DU SIGNAL DSC	119
3.1.9	VALIDATION DE LA METHODOLOGIE	119
3.2	RESULTATS ET DISCUSSIONS	120
3.2.1	INTERPRETATIONS D'APRES LES COURBES TG/DTG	120
3.2.2	INTERPRETATIONS DES COURBES DE SIGNAUX DSC.....	123
3.2.2.1	Températures de vaporisation des complexes amidinates de gallium	123
3.2.2.2	Energies de vaporisation relatives des complexes amidinates de gallium	125
3.2.2.3	Relation entre températures de vaporisations et masse molaire des complexes amidinates de gallium	126
3.2.3	COMPARAISONS DES COURBES TG/DSC DE CERTAINS COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM.....	127
3.2.3.1	Différence entre sublimation/vaporisation.....	127
3.2.3.2	Influence de la ramification.....	128
3.2.3.3	Influence de la symétrie	130
3.2.3.4	Influence du type et nombre de ligands.....	133
3.2.3.5	Cas spécifique des complexes bis-amidinates de gallium méthylé.....	135
3.2.4	DEVELOPPEMENT D'UNE REGRESSION GENERALISEE DES COURBES DTG DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM	136
3.2.5	MISE AU POINT D'UN FACTEUR DE MERITE DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM	138
3.3	CONCLUSION.....	142

Chapitre 3: Analyses thermiques des complexes amidinates de gallium

Les complexes amidinates de gallium synthétisés ont été caractérisés par ATG/DSC afin d'évaluer leurs propriétés thermiques. Les complexes LX_2GaCl sont absents pour des raisons de faible volatilité observée durant l'étape de purification par sublimation/distillation sous vide.

L'analyse des courbes TG/DSC combinée aux observations lors des synthèses permet une évaluation complète de la stabilité et volatilité de potentiels précurseurs ALD.

3.1 Méthodologie des analyses thermiques

3.1.1 Conditions de pression

Chaque complexe sélectionné a été caractérisé thermiquement sous pression atmosphérique (sous N_2) et sous pression réduite de l'ordre de 1 mbar (sous N_2).

Les analyses sous pression atmosphérique permettent une comparaison avec la littérature. En effet, la plupart de ces analyses sont réalisées à pression atmosphérique sous gaz inerte ou non.¹⁵⁴

L'analyse à pression réduite reproduit davantage les conditions en réacteur ALD et permet d'accéder aux propriétés thermiques des complexes amidinates de gallium plus pertinentes pour juger leur potentiel comme précurseurs ALD.

3.1.2 Conditions de température

Le programme de température des analyses TG/DSC s'effectue en trois temps. L'échantillon est d'abord maintenu à température ambiante (25 °C) sous flux permanent de N_2 dans le cas de l'analyse à pression atmosphérique et constitue la partie stabilisation (Figure 3-1, a). La montée en température est ensuite effectuée à 10 °C/min jusqu'à une température maximale $250 < T_{\text{max}} < 450$ °C de volatilisation estimée lors des purifications des composés et selon la pression de l'analyse (Figure 3-1, b). Les ATG/DSC sous pression réduite nécessitent une température maximale plus basse que celles à pression atmosphérique. Enfin, cette température atteinte, le programme de refroidissement et de fin d'analyse est amorcé (Figure 3-1, c).

Dans le cas des analyses sous pression réduite, la partie stabilisation est différente. L'échantillon balayé par un flux de N₂, la pression de la chambre est abaissée aux alentours de 1 mbar par étape avant le début de l'analyse. Les temps de chaque étape ont été établis empiriquement sur le composé le plus volatil de la gamme testée, le complexe **L2GaMe₂**. Le composé reste 1 min à pression atmosphérique (Figure 3-1, d) avant une mise sous vide progressive (Figure 3-1, e) durant 5 min et se termine par une mise sous vide poussée de 1 min (Figure 3-1, f). Le temps de stabilisation global de 7 min a été standardisé pour l'ensemble des analyses (Figure 3-1).

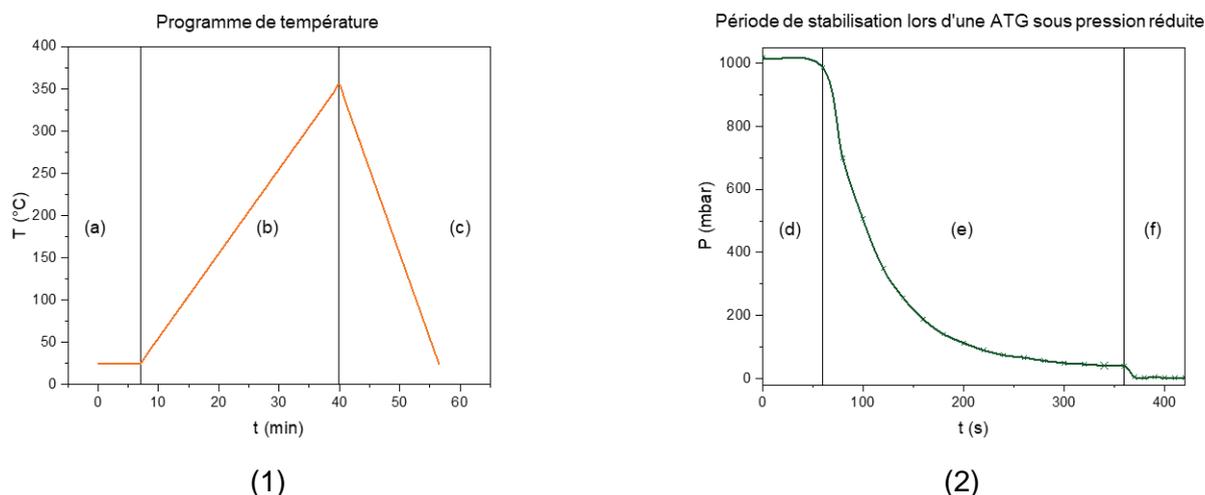


Figure 3-1: (1) Programme de température type d'une ATG/DSC à pression atmosphérique avec (a) la stabilisation avant analyse, (b) la montée en température [10 °C/min] et (c) la fin d'analyse (2) Etape de stabilisation lors d'une ATG/DSC sous pression réduite avec (d) une stabilisation à pression atmosphérique suivi (e) d'une mise sous vide progressive et se terminant par (f) une mise sous vide poussée pour atteindre 1 mbar

3.1.3 Pesée des échantillons

Pour chaque analyse, entre 10 et 20 mg de complexe sont pesés en boîte à gants dans un creuset de 70 µL en alumine non-recouvert. Ce dernier est placé sous cloche à sa sortie afin de minimiser le contact avec l'air avant d'être placé sur la canne en platine et d'être balayé par un flux de N₂ à l'intérieur du four. L'expérience terminée, le creuset est pesé à l'air à l'aide d'une seconde balance (Figure 3-2).

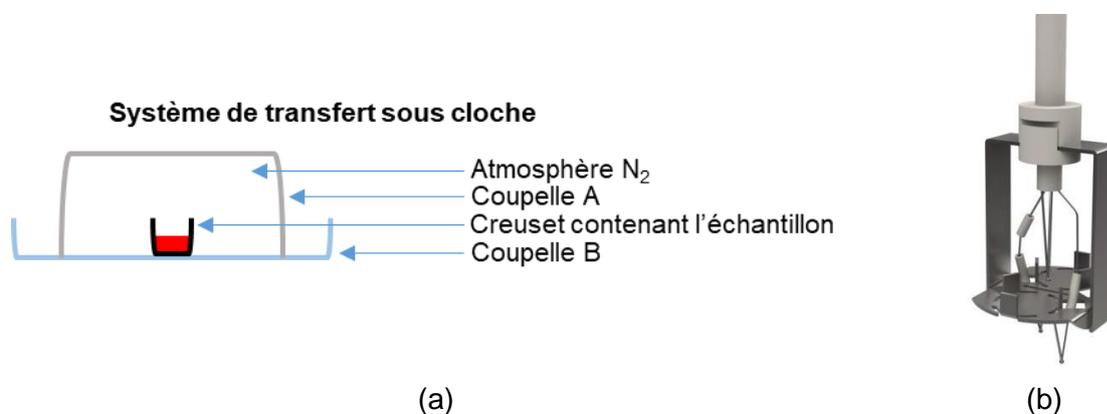


Figure 3-2: (a) Schéma du système sous cloche utilisé pour garantir l'intégrité du complexe testé entre la sortie de boîte à gant et l'analyseur et (b) la canne en platine et le plateau supportant deux creusets, le plus souvent, un échantillon et un témoin

3.1.4 Obtention des signaux TG/DSC

Les signaux TG correspondent à la différence entre la tare effectuée au début de la montée en température et celle de fin, mesurées à l'aide de la balance interne de l'analyseur. Les signaux DSC sont obtenus par différence des échanges de flux thermiques entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset témoin, ici vide.

Les campagnes d'analyses ont été réalisées en commençant par les composés supposés les plus volatils afin de limiter la pollution de la canne. Ainsi, les complexes **LXGaMe₂** ont été testés en premier. La calibration de l'appareil par la mesure du blanc est effectuée avant une série de plusieurs échantillons. Dans le cas d'un complexe subissant une décomposition visible, la mesure du blanc est effectuée avant la prochaine analyse d'un échantillon.

3.1.5 Détermination des températures d'évaporation et de fusion

Les températures de début (T_{onset}) et fin (T_{offset}) d'un phénomène thermique sont obtenues par l'intersections des tangentes au pic et de la ligne de base de la courbe DSC. L'aire comprise entre la courbe DSC et sa ligne de base S_{pic} , permet également d'accéder à l'énergie associée au phénomène. A titre d'exemple, les températures de début de fusion et de vaporisation du dimère $[Ga(NMe_2)_3]_2$ sont relevées (Figure 3-3).

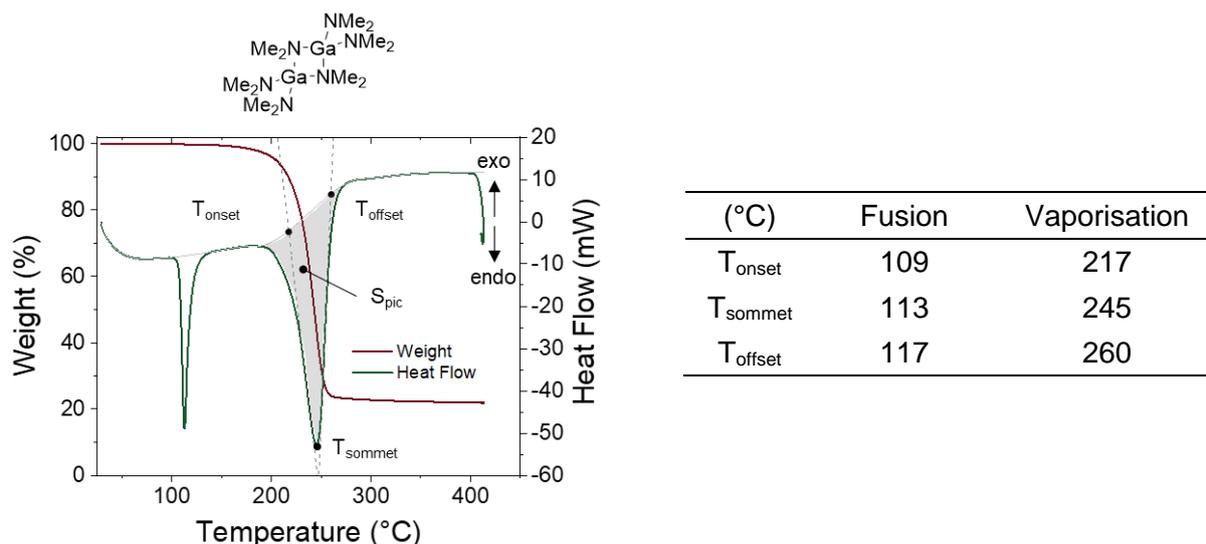


Figure 3-3: Courbes TG/DSC à pression atmosphérique par rapport à la température, du complexe commercial $[Ga(NMe_2)_3]_2$ avec l'application de la méthode des tangentes pour estimer les températures de début de phénomènes thermiques sous pression atmosphérique et réduite

Cette méthode des tangentes a été décrite par Vyazovkin.¹⁵⁵ Elle a été appliquée systématiquement à l'ensemble des complexes amidinates de gallium testés. Le groupe de Devi a publié en 2021 une série de complexes guanidinates et amidinates de lanthanides notamment caractérisée par ATG/DSC utilisant cette méthode afin de déterminer leur potentiel comme précurseurs ALD.¹⁵⁶

3.1.6 Evaluation des pourcentages de résidus des composés après ATG/DSC

Deux méthodes ont été choisies pour évaluer la masse résiduelle d'un composé après une ATG/DSC :

- Différence mesurée par l'analyseur entre le début et la fin de montée en température
- Différence de pesée avant et après l'analyse du creuset

La différence de masse mesurée par la balance interne de l'analyseur possède une précision de 10 µg et permet une grande précision sur la masse résiduelle. Cependant, certains complexes commencent à se volatiliser durant la période de stabilisation à TA sous pression réduite (avant la montée en température) et dont la balance ne tient pas compte. Cette perte initiale avant tout chauffage n'étant pas enregistrée, un résidu plus élevé peut être relevé.

Dans la deuxième méthode, l'incertitude est plus élevée car deux balances de précision différentes dans deux atmosphères différentes sont utilisées. La première se situant en boîte à gants, la deuxième sous hotte aspirante et possèdent toutes deux une précision de l'ordre du milligramme. Le pourcentage résiduel s'appliquant à une masse initiale moyenne de 20 mg, la différence entre des pourcentages résiduels de 5 et 10% ne serait que de 1 mg. Cette valeur correspond à l'erreur de mesure de la balance de précision utilisée pour mesurer la masse initiale.

Afin d'évaluer le plus justement la perte massique associée à chaque complexe lors d'une ATG/DSC, les deux méthodes ont été appliquées pour chaque complexe.

3.1.7 Evaluation du profil de perte de masse

Les courbes TG ont été dérivées par rapport à la température afin de déterminer si la vaporisation d'un composé s'effectue en une seule espèce par la présence d'un unique pic ou en plusieurs espèces si plusieurs pics sont présents. Ici, le dimère $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ possède un profil de perte de masse unique d'après les courbes TG/DTG (Figure 3-4).

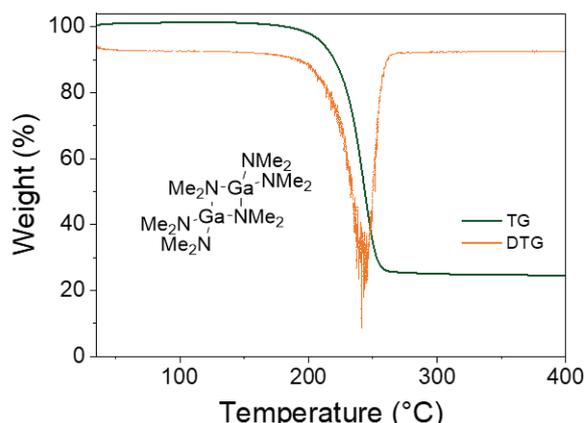


Figure 3-4: Superposition des courbes TG et DTG du complexe commercial $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ sous pression atmosphérique (N_2) (profil de perte unique)

3.1.8 Déconvolution des pics du signal DSC

Plusieurs phénomènes thermiques peuvent avoir lieu sur une plage de température courte notamment dû à une montée rapide en température (10 °C/min) empêchant une séparation nette entre les pics correspondants.

Dans le cas du complexe **L4GaCl₂**, les pics endothermiques de la courbe DSC entre 225 et 300 °C ont été déconvolués après correction de la ligne de base (Figure 3-5). Chaque pic peut ensuite être traité séparément comme présenté précédemment (3.1.5).

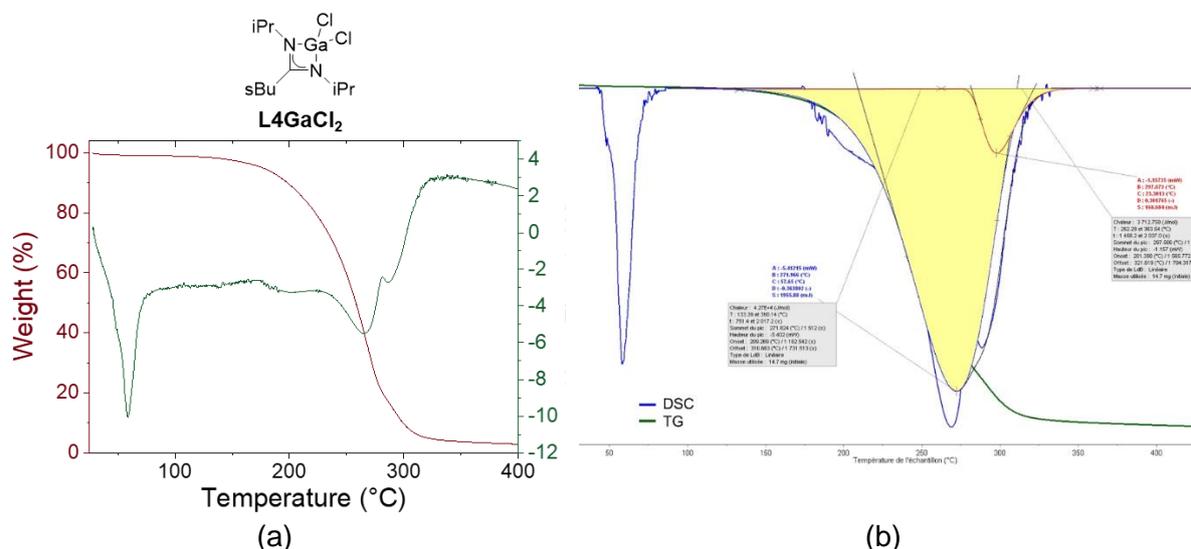


Figure 3-5: Courbes DSC avant (verte) (a) et après traitement mathématique (b) consistant à corriger la ligne de base et déconvoluer les pics

Il est difficile d'identifier les différents événements thermiques même après le traitement mathématique. Le traitement a été systématiquement réalisé à l'aide du logiciel AKTS, pour les complexes dont les courbes DTG montraient un profil de pertes multiples. L'analyse des gaz présents dans l'atmosphère du four par couplages spectroscopiques (masse ou IR) permettrait d'obtenir des informations complémentaires à l'identification de ces événements notamment en détectant des fragments volatils dans les gaz de sortie.

3.1.9 Validation de la méthodologie

Afin de valider la méthodologie, des tests de répétabilité ont été réalisés pour les complexes **L5GaCl₂** et **L6GaCl₂** respectivement sous pression réduite et à pression atmosphérique (Tableau 3-1). Des courbes TG/DSC superposées ainsi que des pourcentages résiduels identiques ont ainsi été obtenus. Les pertes de masse enregistrées par la balance interne lors des ATG/DSC indiquent une bonne répétabilité avec une erreur infime. Les deux types d'analyses TG/DSC semblent être répétables dans le cadre des complexes amidinates de gallium.

Tableau 3-1: Répétabilité des ATG/DSC sous pression réduite et à pression atmosphérique des complexes amidinates de gallium

	Perte de masse (%) (1)	Perte de masse (%) (2)
L6GaCl₂ (ATG/DSC à P _{atm})	93,7	93,8
L5GaCl₂ (ATG/DSC à P _{red})	99,8	98,6

3.2 Résultats et discussions

Les complexes amidinates de gallium regroupés dans les Tableau 3-2 et Tableau 3-3 ont été caractérisés par ATG/DSC. La température de début d'évaporation ($T_{\text{onset vap.}}$), les pourcentages résiduels et la température de fusion des complexes solides sont relevés à partir des courbes enregistrées pour chaque complexe. L'ensemble des courbes TG/DSC sous pression réduite et atmosphérique de chaque complexe sont référencées dans la partie expérimentale (6.6).

3.2.1 Interprétations d'après les courbes TG/DTG

Les 20 complexes amidinates de gallium testés ont montré des profils différents. Les pourcentages résiduels sont compris entre -2% et 26%. Le premier cas correspond à une masse initiale sous-estimée (cas du complexe **L2GaCl₂**). Le deuxième cas correspond à un composé très volatil tel que le complexe **L2GaMe₂**, le plus léger et volatil de la série synthétisée. Dans l'ensemble, les masses résiduelles obtenues par double-pesées du creuset sont plus faibles que ceux calculés à partir de la balance interne de la machine Setsys Evolution.

Les ATG/DSC sous pression réduite possèdent des pourcentages de résidu plus bas que celles réalisées sous pression atmosphérique. Ces derniers sont inférieurs à 10% pour l'ensemble des complexes à l'exception des complexes **L6₂GaMe**, **L2₂GaMe** et **L2GaMe₂**. La pression réduite dans la chambre d'analyse semble ainsi aider à la vaporisation des composés testés pour des raisons thermodynamiques.

Le profil de perte de masse des différents complexes change suivant les conditions d'analyse (à pression réduite ou atmosphérique) et selon le type de complexes amidinates. Par l'intermédiaire des courbes DTG, il est plus facile de remarquer la vaporisation d'un complexe en plusieurs espèces. Dans le cas du complexe **L10GaCl₂**, la présence d'une seconde perte vers 170°C est accentuée sur la courbe dérivée de la TG par la présence de deux pics (Figure 3-6).

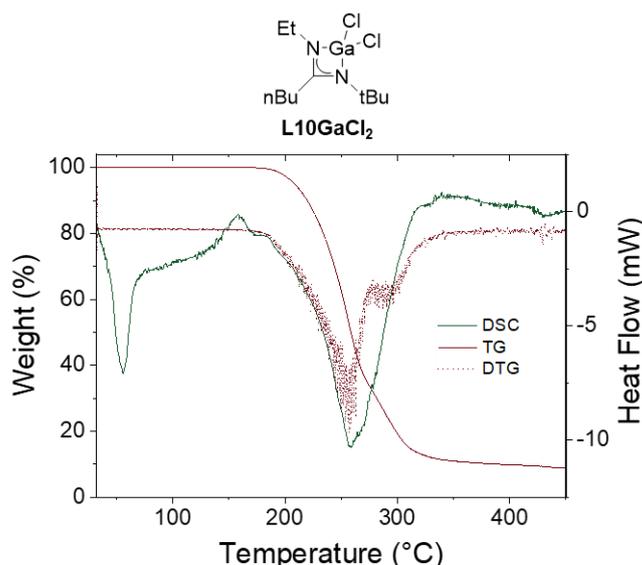
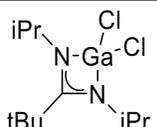
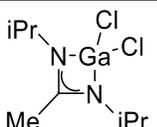
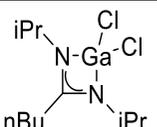
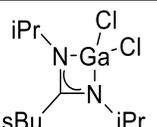
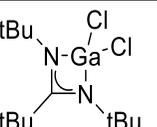
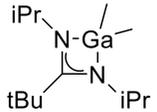
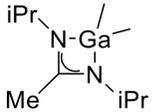
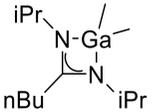
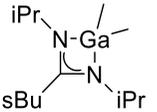
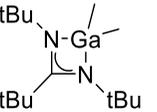
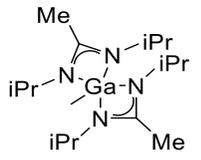
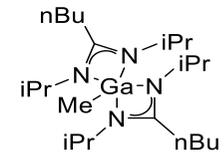


Figure 3-6: Détection des décompositions lors des ATG/DSC des composés testés
Superpositions des courbes TG/DSC/DTG à pression atmosphérique pour le complexe **L10GaCl₂**

Analyses thermiques

Tableau 3-2: Températures de début de vaporisation, températures de fusion/sublimation et pourcentages résiduels des complexes amidinates de gallium durant les ATG/DSC (les valeurs soulignées correspondent aux analyses sous pression atmosphérique, les températures sont en °C) (1)

	L1	L2	L3	L4	L5
LXGaCl₂					
	L1GaCl₂; T_s = <u>151</u> °C	L2GaCl₂; T_f = <u>51</u> °C	L3GaCl₂; T_f = <u>47</u> °C	L4GaCl₂; T_f = <u>58</u> °C	L5GaCl₂; T_f = <u>155</u> °C
T _{onset}	137 <u>219</u>	106 <u>186</u>	94 <u>235</u>	94 <u>223</u>	119 <u>170</u>
% résiduel TG	4 <u>16</u>	-2 <u>8</u>	10 <u>15</u>	6 <u>3</u>	>1 <u>11</u>
% résiduel calculé	-1 <u>10</u>	4 <u>8</u>	1 <u>5</u>	4 <u>5</u>	4 <u>8</u>
LXGaMe₂					
	L1GaMe₂; T_f = <u>47</u> °C	L2GaMe₂	L3GaMe₂	L4GaMe₂	L5GaMe₂; T_f = <u>76</u> °C
T _{onset}	49 <u>187</u>	25 <u>159</u>	62 <u>181</u>	55 <u>184</u>	92 <u>206</u>
% résiduel TG	11 <u>16</u>	26 <u>12</u>	3 <u>5</u>	7 <u>8</u>	2 <u>4</u>
% résiduel calculé	0 <u>4</u>	- <u>7</u>	>1 <u>3</u>	0 <u>3</u>	>1 <u>0</u>
LX₂GaMe					
		L2₂GaMe; T_f = <u>87</u> °C	L3₂GaMe		
T _{onset}		103 <u>194</u>	123 <u>256</u>		
%résiduel TG		22 <u>10</u>	10 <u>5</u>		
%résiduel calculé		7 <u>13</u>	2 <u>5</u>		

Analyses thermiques

Tableau 3-3: Températures de début de vaporisation, températures de fusion et pourcentages résiduels des complexes amidinates de gallium durant les ATG/DSC (les valeurs soulignées correspondent aux analyses sous pression atmosphérique, les températures sont en °C) (2)

	L6	L7	L8	L9	L10
LXGaCl₂					
	L6GaCl₂; T_f = <u>110</u> °C			L9GaCl₂; T_f = <u>49</u> °C	L10GaCl₂; T_f = <u>46</u> °C
T _{onset}	114 <u>225</u>			88 <u>230</u>	90 <u>216</u>
%résiduel TG	4 <u>6</u>			6 <u>11</u>	4 <u>9</u>
%résiduel calculé	>1 <u>4</u>			1 <u>9</u>	0 <u>7</u>
LXGaMe₂					
	L6GaMe₂		L8GaMe₂	L9GaMe₂	L10GaMe₂
T _{onset}	53 <u>175</u>		61 <u>174</u>	35 <u>140</u>	68 <u>188</u>
%résiduel TG	7 <u>4</u>		2 <u>8</u>	10 <u>6</u>	5 <u>5</u>
%résiduel calculé	0 <u>3</u>		0 <u>6</u>	3 <u>3</u>	4 <u>2</u>
LX₂GaMe					
	L6₂GaMe; T_f = <u>70</u> °C				
T _{onset}	126 <u>220</u>				
%résiduel TG	15 <u>11</u>				
%résiduel calculé	2 <u>10</u>				

Les courbes TG de l'ensemble des complexes de la série ont été dérivées par rapport à la température. Les analyses des complexes amidinates de gallium sous pression réduite ont conduit davantage à des vaporisations uniques. A l'apposé, les complexes **LXGaCl₂** analysés à pression atmosphérique, ont conduit majoritairement à des décompositions thermiques quand bien même la plupart des produits formés semblent être volatils au vu des masses résiduelles faibles. Des traces noires de résidus ont notamment été observées dans les creusets en fin d'analyse confirmant les décompositions des complexes **LXGaCl₂** lors des ATG/DSC sous pression atmosphérique. La présence de fragments organiques avant réaction en surface dans un réacteur ALD, est un risque non négligeable de pollution du film en croissance (par du carbone, de l'azote, de l'hydrogène et du chlore). Etonnamment, les complexes **L₂GaMe** et **L₃GaMe** ont conduit à des décompositions thermiques lors des ATG/DSC sous pression réduite et non à pression atmosphérique. Une masse résiduelle faible issue d'une ATG/DSC implique le plus souvent une perte de masse unique mais la réciproque n'est pas vraie d'après les résultats observés pour la série des complexes de gallium testés.

Les complexes **LXGaMe₂** sont ceux ayant montrés les meilleurs résultats toutes conditions confondues (sous pression atmosphérique et réduite). Seul le complexe **L₂GaMe₂** a montré des signes de décomposition thermique d'après la courbe DTG issue sans doute de la pureté de l'échantillon testé.

Tableau 3-4: Pertes uniques (✓) ou non (✗) des complexes amidinates de gallium d'après les courbes DTG issues des expériences sous pression réduite ou à pression atmosphérique ainsi que les pourcentages résiduels mesurés par la balance interne durant les ATG/DSC

		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
LXGaCl₂	P _{red}	✓	✗	✓	✓	✓	✓			✓	✓
	%résiduel	4	-2	10	6	<1	4			6	4
	P _{atm}	✗	✗	✓	✗	✗	✓			✗	✗
	%résiduel	16	8	15	3	11	6			11	9
LXGaMe₂	P _{red}	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓
	%résiduel	11	26	3	7	2	7		2	10	5
	P _{atm}	✓	✗	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓
	%résiduel	16	12	5	8	4	4		8	6	5
LX₂GaMe	P _{red}		✗	✗			✓				
	%résiduel		22	10			15				
	P _{atm}		✓	✓			✗				
	%résiduel		10	5			11				

3.2.2 Interprétations des courbes de signaux DSC

L'ensemble des courbes de signaux DSC des complexes amidinates de gallium a conduit majoritairement à des pics endothermiques : deux pour la plupart des complexes solides tandis qu'un seul pic a été observé pour les complexes sous forme d'huile.

Le pic de fusion des complexes solides n'est pas impacté par la pression (Figure 3-7). La pression a peu d'impact sur la fusion des complexes solides ici présentés, ces derniers étant peu compressibles. Ce phénomène a été également observé pour un composé de chlorure de césium hafnium.¹⁵⁷

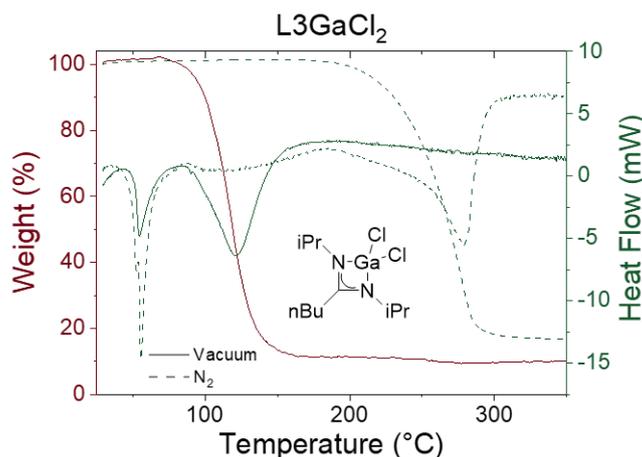


Figure 3-7: Courbes de TG/DSC du complexe **L3GaCl₂** montrant des pics de fusion superposés durant les ATG/DSC sous pression réduite et à pression atmosphérique (entouré)

3.2.2.1 Températures de vaporisation des complexes amidinates de gallium

Les complexes amidinates de gallium de la série possèdent des températures de début de vaporisation à pression réduite et atmosphérique comprises entre :

$T_{\text{onset}} (P_{\text{red}})$	25 → 126 °C
$T_{\text{onset}} (P_{\text{atm}})$	140 → 256 °C

La plupart des complexes **LXGaMe₂** commence à s'évaporer dès la période de stabilisation sous pression réduite à 25°C. Les températures de début de vaporisation relevées sont en dessous de 75°C et moins précises. Ces complexes méthylés sont plus volatils que leurs homologues chlorés. Ces derniers possèdent une température de vaporisation similaires aux composés **LX₂GaMe** (Figure 3-8).

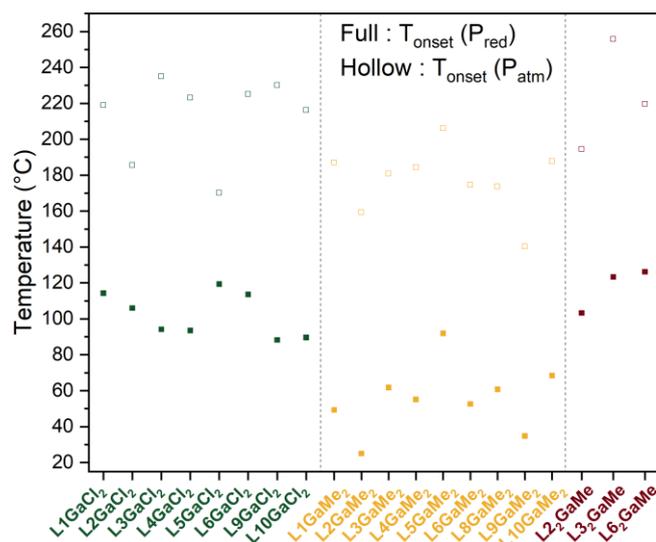


Figure 3-8: Températures de vaporisation des complexes amidinates de gallium d'après les ATG/DSC sous pression réduite et à pression atmosphérique

Les températures de vaporisation relevées lors de la purification des composés ($T_{purif.}$) coïncident avec celles de début de vaporisation déterminées lors des ATG/DSC ($T_{vap.}$) bien qu'elles soient plus basses. L'apparition d'un solide sur le doigt de sublimation ou des premières gouttes lors de la purification, correspondent aux températures relevées lors des purifications et se situent avant celles de début de vaporisation déterminées par les ATG/DSC sous pression réduite (Figure 3-9). Ainsi, l'estimation de la volatilité des composés lors de leur purification coïncide avec les résultats obtenus par ATG/DSC.

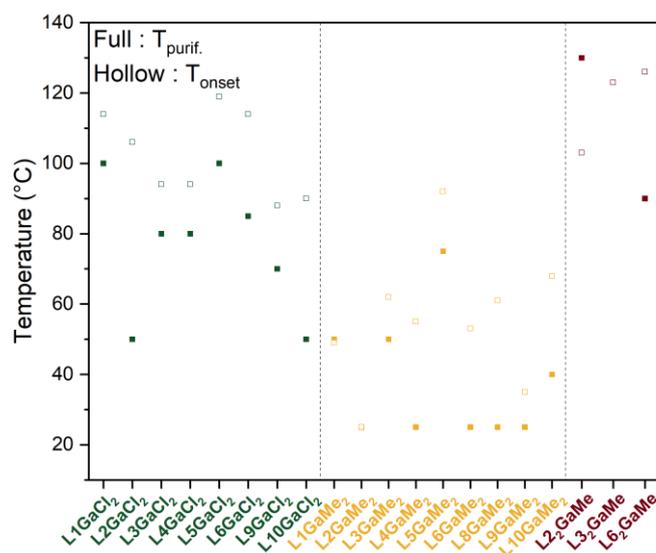


Figure 3-9: Comparaison des températures de début de vaporisation des complexes amidinates de gallium relevées à partir des ATG/DSC sous pression réduite (T_{onset}) à celles estimées lors de leurs purifications ($T_{purif.}$)

3.2.2.3 Relation entre températures de vaporisations et masse molaire des complexes amidinates de gallium

Il est possible de tracer la température de début de vaporisation en fonction de la masse molaire en fonction de la pression à laquelle est effectuée l'analyse. Il existe une corrélation évidente entre les deux, les complexes les plus légers (**LXGaMe₂**) sont les plus volatils tandis que les plus lourds (**LX₂GaMe**), les moins volatils de ma série. Cependant, il est clair d'après les graphiques (Figure 3-11, a) et (Figure 3-11,b) que la volatilité des complexes ne semble pas être uniquement liée à la masse molaire bien que les complexes **LXGaMe₂** semblent les plus volatils.

L'ordre des complexes les plus volatiles est globalement inchangé d'après les ATG/DSC sous pression réduite (Figure 3-11, a). Néanmoins, les limites aux groupes formels des complexes **LXGaMe₂**, **LXGaCl₂** et **LX₂GaMe** semblent incertaines. En effet, les complexes **L9GaCl₂** et **L10GaCl₂** sont plus volatiles que le complexe **L5GaMe₂**. Il en est de même pour le complexe bis-amidinates **L₂GaMe**, plus volatile que certains complexes **LXGaCl₂**. L'exemple est d'autant plus frappant avec le complexe **L5GaCl₂** étant le 3^{ème} composé le plus volatil, lors des ATG/DSC à pression atmosphérique (Figure 3-11, b). Aux alentours de 190 °C à pression atmosphérique, les complexes **L2GaCl₂**, **L10GaMe₂** et **L₂GaMe** se vaporisent dans la même plage de température.

En éliminant les complexes amidinates de gallium chlorés, sources de pollution, les complexes **L3GaMe₂**, **L5GaMe₂** et **L8GaMe₂** possèdent des résidus inférieurs à 3% et des températures de début de vaporisation inférieur à 85 °C, lors des ATG/DSC sous pression réduite. La masse molaire s'avère ne pas être le critère déterminant, les trois complexes ne sont pas les plus légers et possèdent des substituants sur le carbone endocyclique de même masse molaire et parmi les plus lourds étudiés.

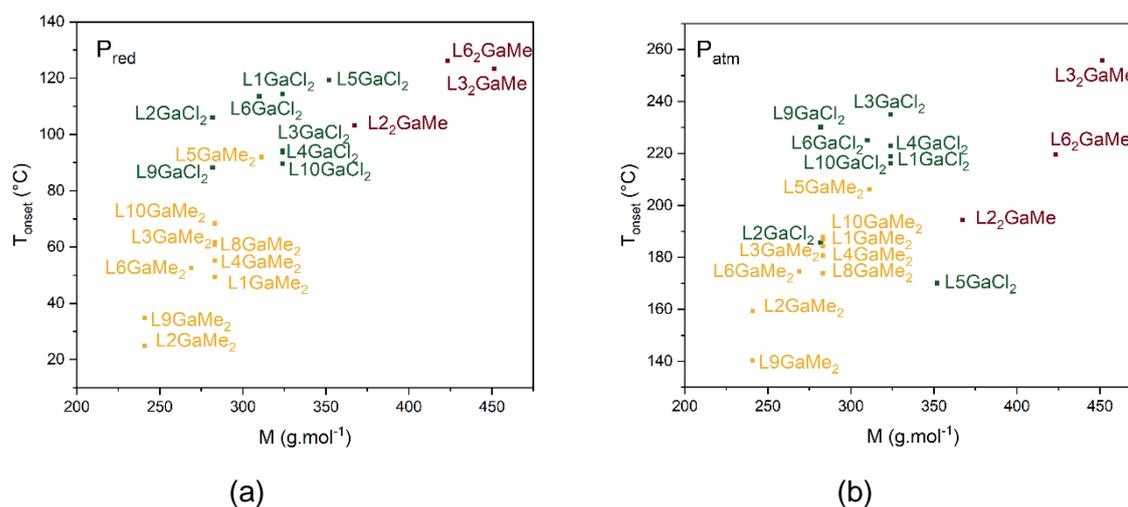


Figure 3-11: Classement des complexes amidinates de gallium $T_{\text{onset vap.}} = f(M)$ selon les ATG/DSC (a) sous pression réduite et (b) à pression atmosphérique

3.2.3 Comparaisons des courbes TG/DSC de certains complexes amidinates de gallium

3.2.3.1 Différence entre sublimation/vaporisation

La combinaison des deux analyses à pressions différentes a permis de révéler la capacité à se sublimer parmi les complexes solides en comparant les courbes de DSC. A titre d'exemple, durant l'ATG/DSC sous pression réduite du complexe **L1GaCl₂**, la présence d'un unique pic endothermique sur la courbe semble indiquer que ce dernier soit capable de se sublimer. Néanmoins, durant l'ATG/DSC à pression atmosphérique, deux pics endothermiques sont présents sur le signal de la DSC (Figure 3-12). Les complexes solides **L1GaCl₂**, **L5GaCl₂**, **L6GaCl₂**, **L1GaMe₂** et **L2₂GaMe** semblent se sublimer lors des ATG/DSC à pression réduite.

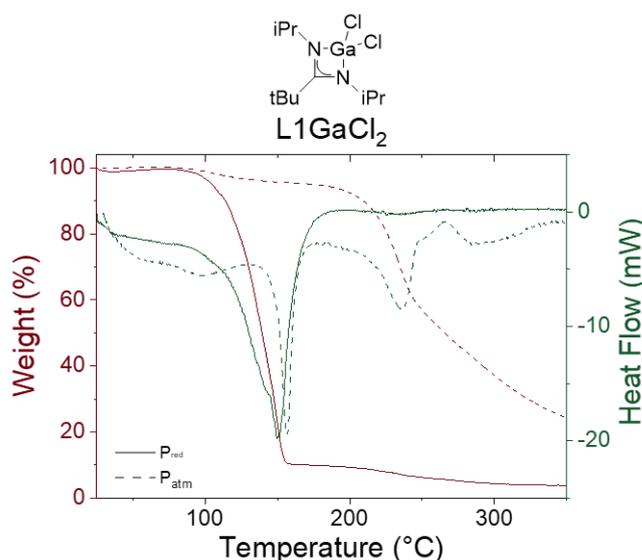


Figure 3-12: Courbes de TG/DSC du complexe **L1GaCl₂** montrant un pic de sublimation lors de l'ATG/DSC sous pression réduite

3.2.3.2 Influence de la ramification

Lors du développement de la série de complexes amidinates de gallium, de nombreux complexes possèdent la même masse molaire avec des différences structurales. Les complexes **L1GaCl₂**, **L3GaCl₂** et **L4GaCl₂** sont symétriques et possèdent la même masse molaire $M = 323,9 \text{ g.mol}^{-1}$. Ils diffèrent par la ramification du substituant porté par le carbone endocyclique : tBu, nBu et sBu. Les complexes **L3GaCl₂** et **L4GaCl₂** possèdent des températures de fusion similaires aux alentours de 50 °C tandis que celle du complexe **L1GaCl₂** est supérieure à 150 °C.

D'après les ATG/DSC sous pression réduite, le complexe **L1GaCl₂** est le seul possédant un pic endothermique de sublimation $T_s = 137 \text{ °C}$, les autres passant pour un pic de fusion suivi d'un pic de vaporisation (Figure 3-13). Les complexes **L3GaCl₂** et **L4GaCl₂** possèdent des températures de début de vaporisation plus basse ($T_{\text{onset}} = 94 \text{ °C}$) que le complexe **L1GaCl₂** sans doute en partie lié à leur changement d'état. Les ATG/DSC à pression atmosphérique nécessitant de chauffer davantage possèdent des résidus globalement plus élevés et le complexe **L1GaCl₂** semble se vaporiser en plusieurs espèces.

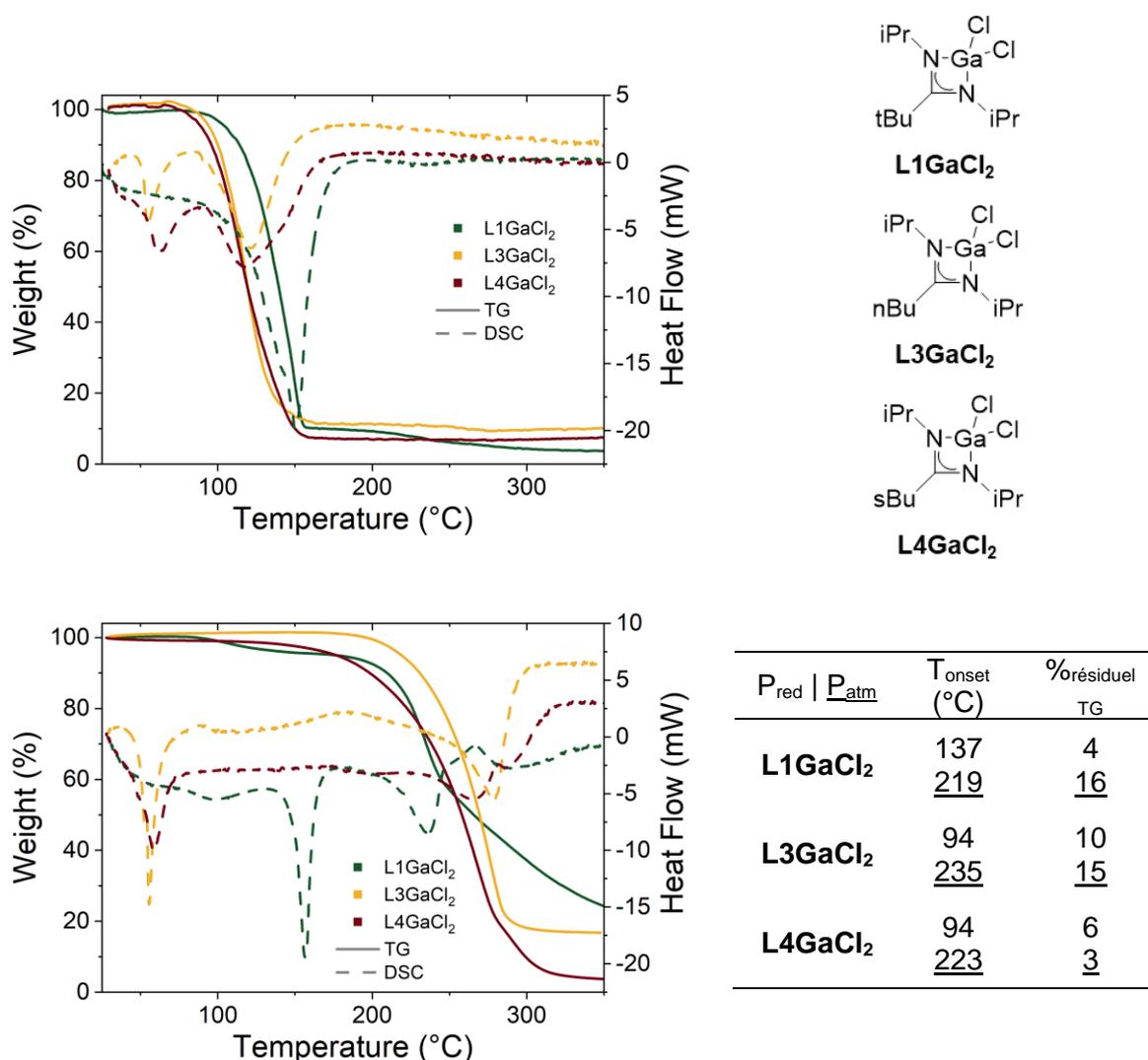


Figure 3-13: Influence de la ramification d'un substituant de molécules symétriques de même masse moléculaire, sur leurs propriétés thermiques – Courbes TG/DSC des complexes **L1GaCl₂**, **L3GaCl₂** et **L4GaCl₂** sous pression réduite et à pression atmosphérique

Leurs homologues méthylés sont également étudiés. Le complexe **L4GaMe₂** semble le plus volatil des trois tandis que le complexe **L1GaMe₂** semble le plus rapide à se vaporiser d'après le profil de perte de masse, lors des ATG/DSC sous pression réduite. Peu de différences sont observées lors des ATG/DSC à pression atmosphérique notamment sur l'allure de la courbe TG. (Figure 3-14). Néanmoins, le complexe **L1GaMe₂** possède le pourcentage résiduel le plus élevé parmi les trois tandis que le complexe **L3GaMe₂** possède les plus faibles toutes expériences confondues. La présence d'un substituant linéaire conduirait ainsi à moins de décomposition.

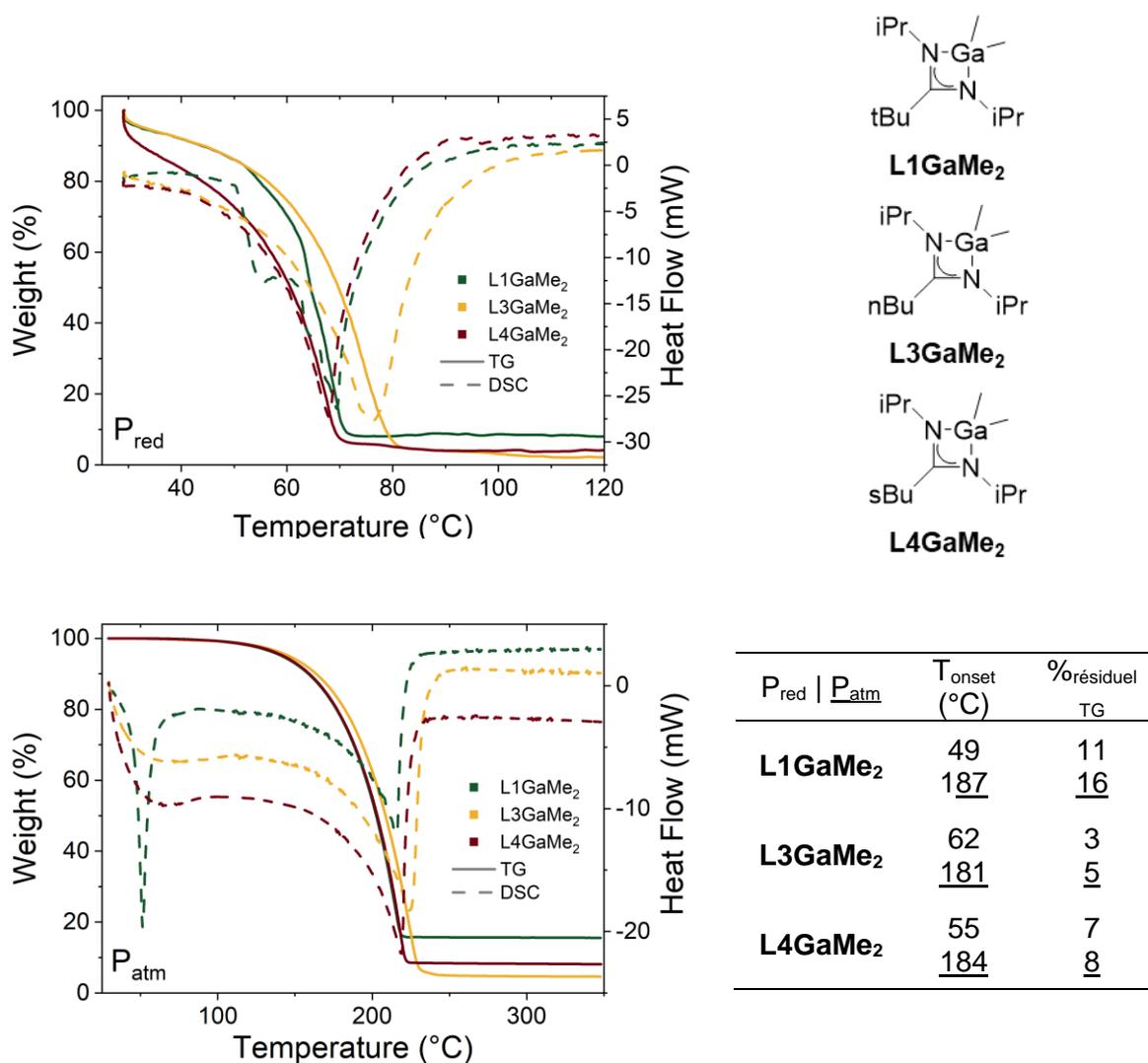


Figure 3-14: Influence de la ramification d'un substituant de molécules symétriques de même masse moléculaire, sur leurs propriétés thermiques – ATG/DSC des complexes **L1GaMe₂**, **L3GaMe₂** et **L4GaMe₂** sous pression réduite et à pression atmosphérique

Dans le cadre de ces six complexes, la présence d'un groupement tBu (fortement encombré) sur le carbone endocyclique conduit au plus de décomposition. Finalement, les meilleurs résultats (compromis entre la meilleure volatilité et le moins de résidu) sont obtenus pour les complexes avec un groupement possédant une ramification modéré (sBu).

3.2.3.3 Influence de la symétrie

Les deux complexes sélectionnés possèdent la même masse molaire, une ramification sur le carbone endocyclique identique mais des substituants latéraux différents. Les complexes **L3GaX₂** possède deux substituants iPr tandis que les complexes **L10GaX₂** possède des substituants tBu et Et introduisant de la dissymétrie dans le complexe.

Une légère différence existe entre les températures de début de vaporisation des complexes **L3GaCl₂** et **L10GaCl₂** [$\Delta T_{\text{onset}} = 4 \text{ }^\circ\text{C}$ (P_{red}) et $\Delta T_{\text{onset}} = 19 \text{ }^\circ\text{C}$ (P_{atm})]. Néanmoins, les résidus après les ATG/DSC du complexe **L10GaCl₂** sont plus faibles ($\%_{\text{résidu}} < 10\%$). La dissymétrie du ligand **L10** pourrait en partie être à l'origine de cette meilleure volatilité (Figure 3-15).

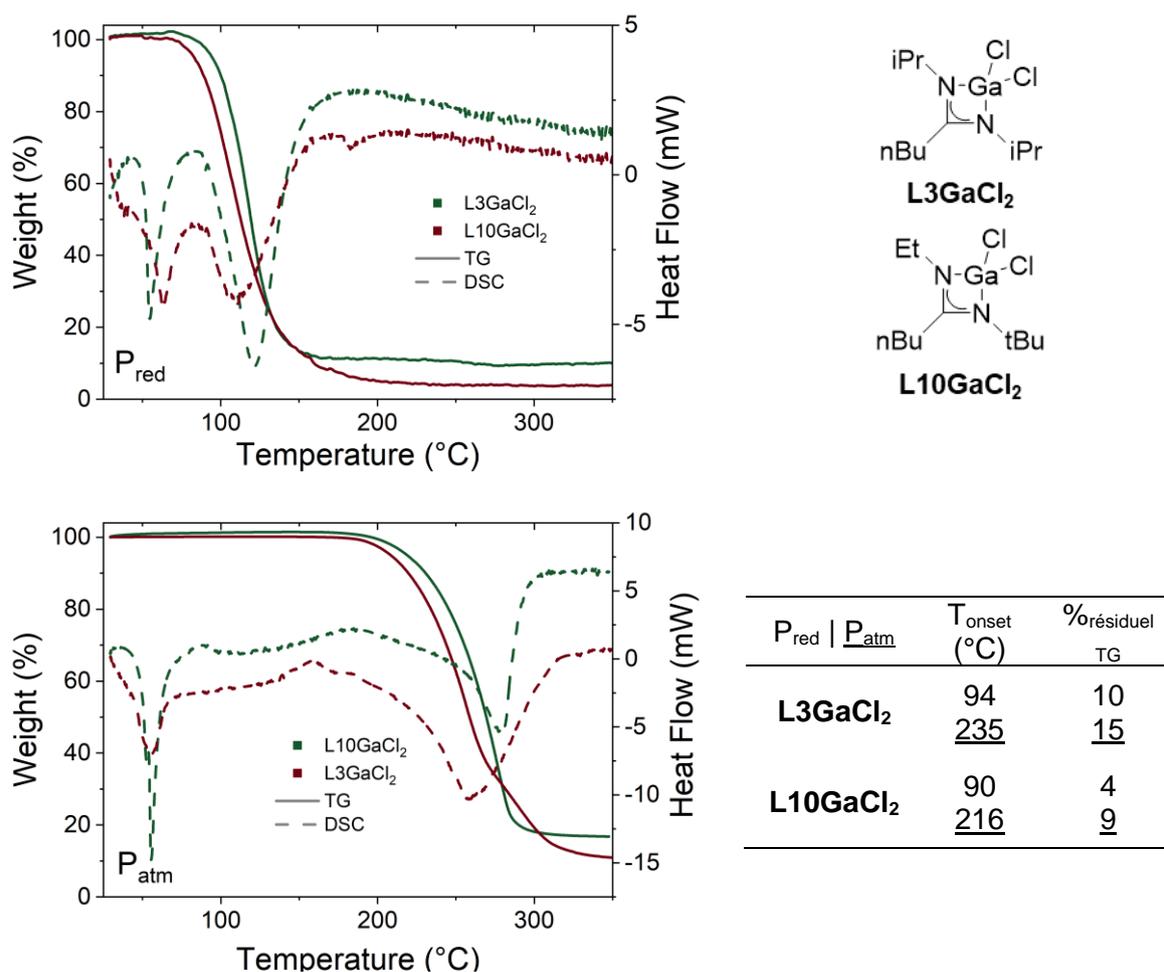
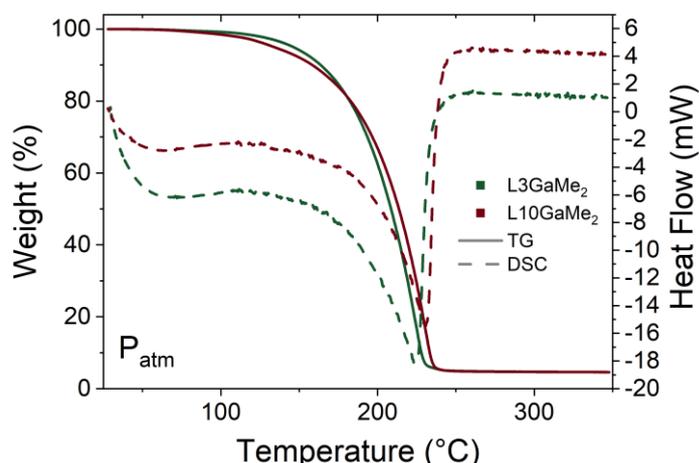
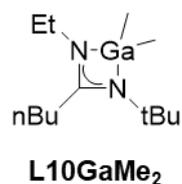
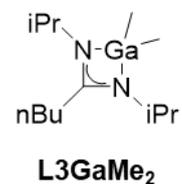
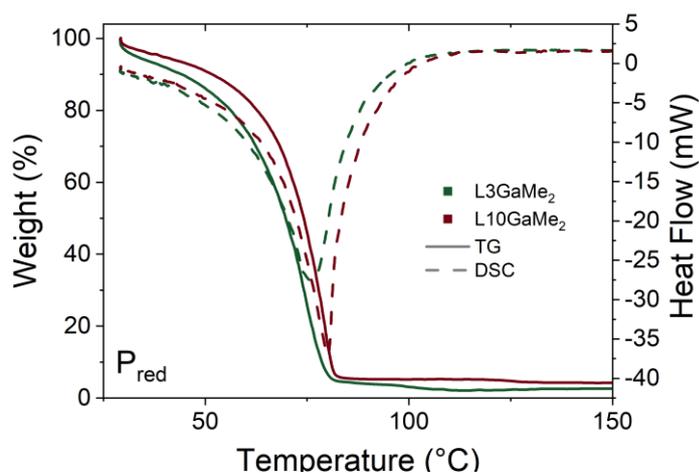


Figure 3-15: Influence sur la volatilité de la dissymétrie de molécules de même masse moléculaire. Courbes TG/DSC des complexes **L3GaCl₂** et **L10GaCl₂** sous pression réduite et à pression atmosphérique.

De même, pour les homologues méthylés **L3GaMe₂** et **L10GaMe₂**, les courbes TG/DSC sont semblables quel que soit les conditions d'analyses (Figure 3-16). Ces derniers semblent plus adaptés en tant que précurseur ALD que leurs homologues halogénés.



P_{red} P_{atm}	T_{onset} (°C)	%résiduel TG
L3GaMe₂	62 <u>181</u>	3 <u>5</u>
L10GaMe₂	68 <u>188</u>	5 <u>5</u>

Figure 3-16: Influence sur la volatilité de la dissymétrie de molécules de même masse moléculaire
Courbes TG/DSC des complexes **L3GaMe₂** et **L10GaMe₂** sous pression réduite et à pression atmosphérique

D'après ces quatre complexes, la dissymétrie apportée par les substituants latéraux semble améliorer les propriétés thermiques (meilleure volatilité et résidu plus faible) des complexes chlorés. Des courbes similaires sont obtenues avec leurs homologues méthylés ne permettant pas d'observer de tendances.

Dans le dernier cas, la ramification du substituant porté par le carbone endocyclique change. Les complexes **L8GaMe₂** et **L10GaMe₂** possèdent également la même masse molaire et sont tous deux dissymétriques. La différence entre les deux réside dans le substituant endocyclique de l'amidinate ; ramifié et très encombrant pour le complexe **L8GaMe₂** et linéaire et encombrant, pour le complexe **L10GaMe₂**. Ainsi, la différence de température de début de vaporisation est grande [$\Delta T_{\text{onset}} = 29\text{ °C}$ (P_{red})]. Le profil des courbes TG sous pression réduite et à pression atmosphérique, restent similaires. Ces deux complexes sont très prometteurs pour la suite au vu du faible résidu et de leur grande volatilité (Figure 3-17).

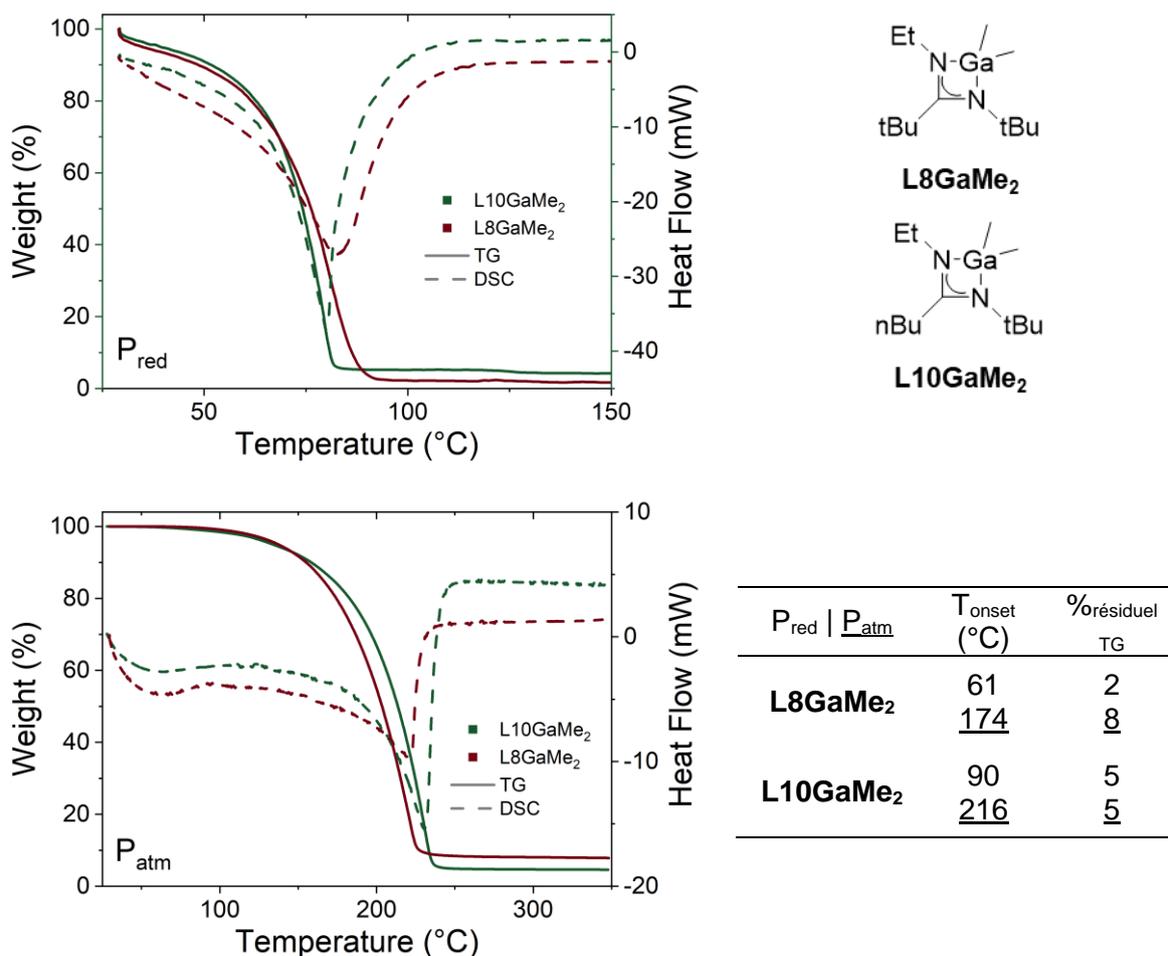


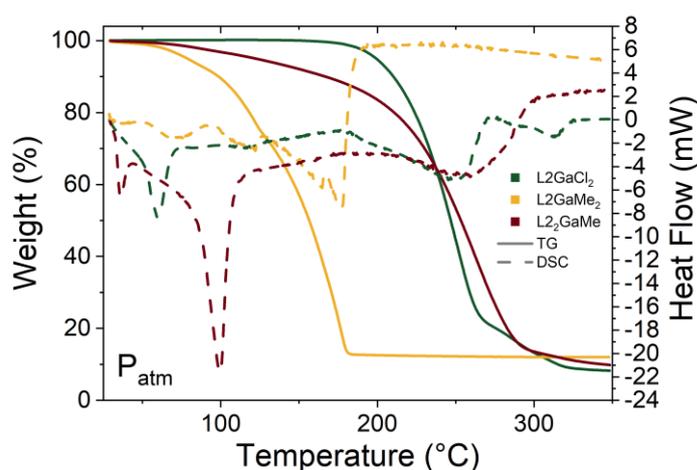
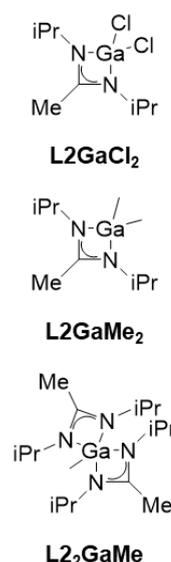
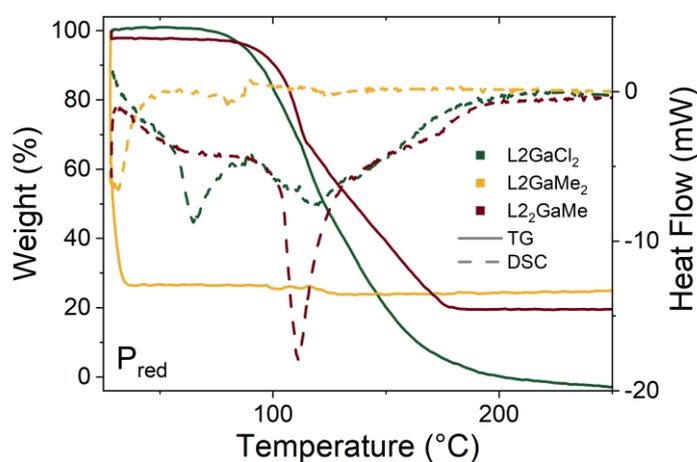
Figure 3-17: Influence de la ramification d'un substituant de deux molécules dissymétriques de même masse moléculaire, sur leurs propriétés thermiques – Courbes TG/DSC sous pression réduite et à pression atmosphérique des complexes **L8GaMe₂** et **L10GaMe₂**

La présence d'un groupement fortement encombré sur le carbone endocyclique d'un complexe dissymétrique semble conduire à des complexes volatils.

3.2.3.4 Influence du type et nombre de ligands

Le développement d'une synthèse modulaire a permis d'accéder jusqu'à quatre complexes amidinates de gallium. Les complexes bis-amidinates chlorés étant peu volatils, les trois autres ont pu être testés par ATG/DSC pour les ligands amidinates **L2** et **L3**.

Dans le cas des complexes **L₂GaMe** et **L₂GaCl₂**, les températures de début de vaporisation sont étonnamment proches malgré une différence de masse molaire $\Delta M = 85$ g/mol. Le complexe **L₂GaMe** semble néanmoins se décomposer selon le changement de pentes visibles sur la courbe TG (entre 100 et 125 °C) lors de l'ATG/DSC sous pression réduite. Les analyses ATG/DSC à pression atmosphérique possèdent de légères différences. Le profil de perte de masse du complexe **L₂GaMe** est plus lisse tandis que le complexe **L₂GaCl₂** possède un changement de pentes visibles vers $T = 260$ °C. Le complexe **L₂GaMe₂** est le plus volatil d'après les expériences (Figure 3-18).



P_{red} P_{atm}	T_{onset} (°C)	%résiduel TG
L₂GaCl₂	106	-2
	<u>186</u>	<u>8</u>
L₂GaMe₂	25	26
	<u>159</u>	<u>12</u>
L₂GaMe	103	22
	<u>194</u>	<u>10</u>

Figure 3-18: Evolution des courbes TG/DSC des complexes amidinates **L₂GaCl₂**, **L₂GaMe₂** et **L₂GaMe** formés à partir d'un même ligand sous pression réduite et à pression atmosphérique

De même pour les ligands synthétisés à partir du ligand amidinate **L3**, le complexe **L3GaMe₂** est le plus volatil et possède les taux résiduels les plus bas d'après les deux ATG/DSC. A nouveau, le complexe bis-amidinate **L3₂GaMe** semble subir de la décomposition sous pression réduite et non à pression atmosphérique (Figure 3-19).

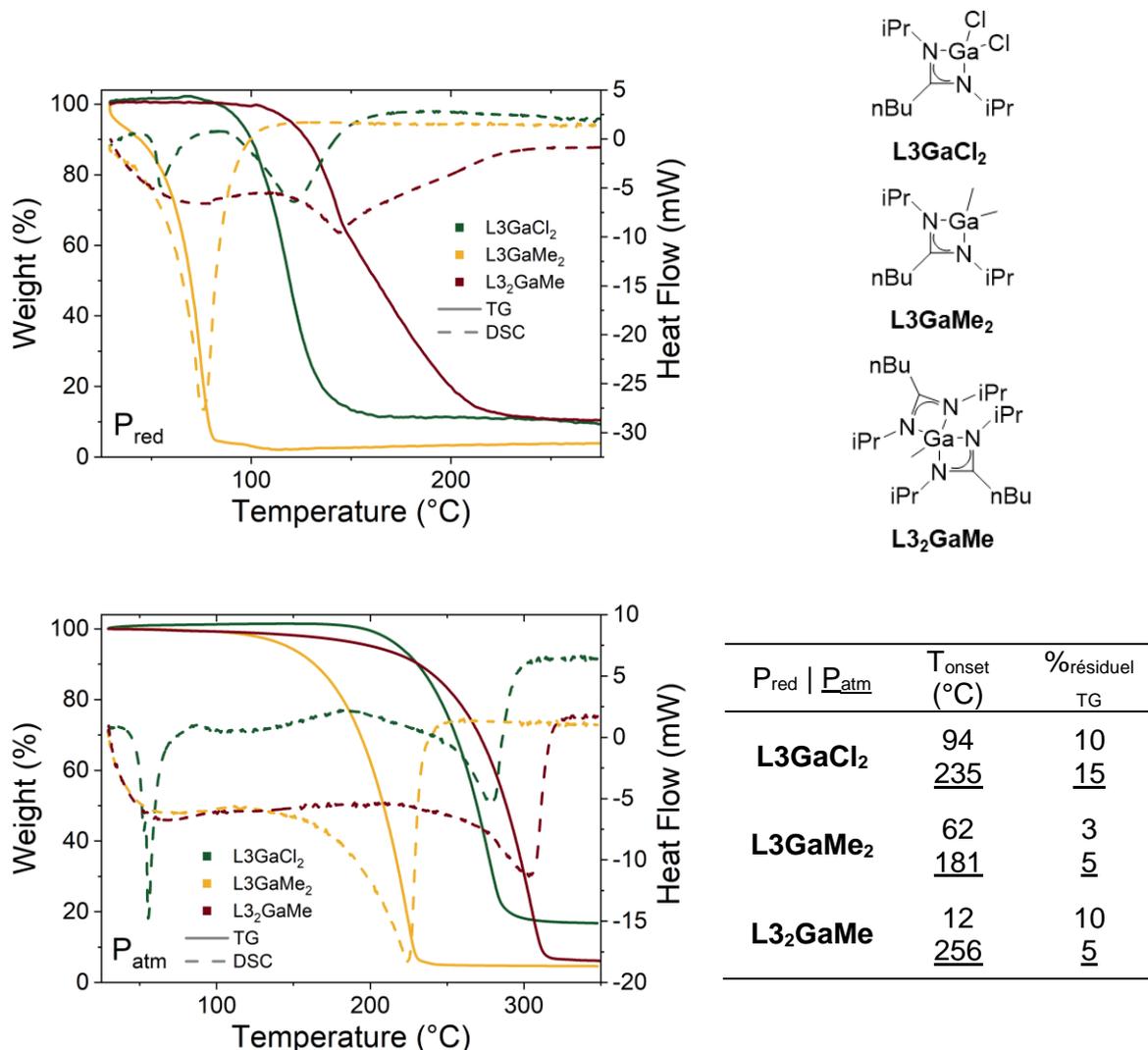


Figure 3-19: Evolution des courbes TG/DSC des complexes amidinates **L3GaCl₂**, **L3GaMe₂** et **L3₂GaMe** formés à partir d'un même ligand sous pression réduite et à pression atmosphérique

Les complexes **LXGaMe₂** semblent posséder les propriétés thermiques les plus adaptés pour un précurseurs ALD. Les ATG/DSC sous pression réduite ont permis de révéler des décompositions thermiques pour les complexes bis-amidinate, non identifiables lors des analyses à pression atmosphérique.

3.2.3.5 Cas spécifique des complexes bis-amidinates de gallium méthylé

Parmi les courbes TG/DSC des trois complexes **LX₂GaMe** testés, seul le complexe **L6₂GaMe** possède une perte de masse unique lors des ATG/DSC sous pression réduite (Figure 3-20). Les autres complexes **LX₂GaMe** possèdent une perte de masse en deux étapes sans plateau. Une première perte de masse d'environ 30% est enregistrée correspondant à la masse molaire d'un ligand amidinate dans ce même complexe indiquant un potentiel mécanisme de décomposition par décooordination d'un ligand. L'opposé est observé lors des ATG/DSC à pression atmosphérique, les complexes **L2₂GaMe** et **L6₂GaMe** possèdent une perte massique en une seule étape. Les complexes **LX₂GaMe** semblent davantage sujets à des décompositions que leurs homologues mono-amidinates.

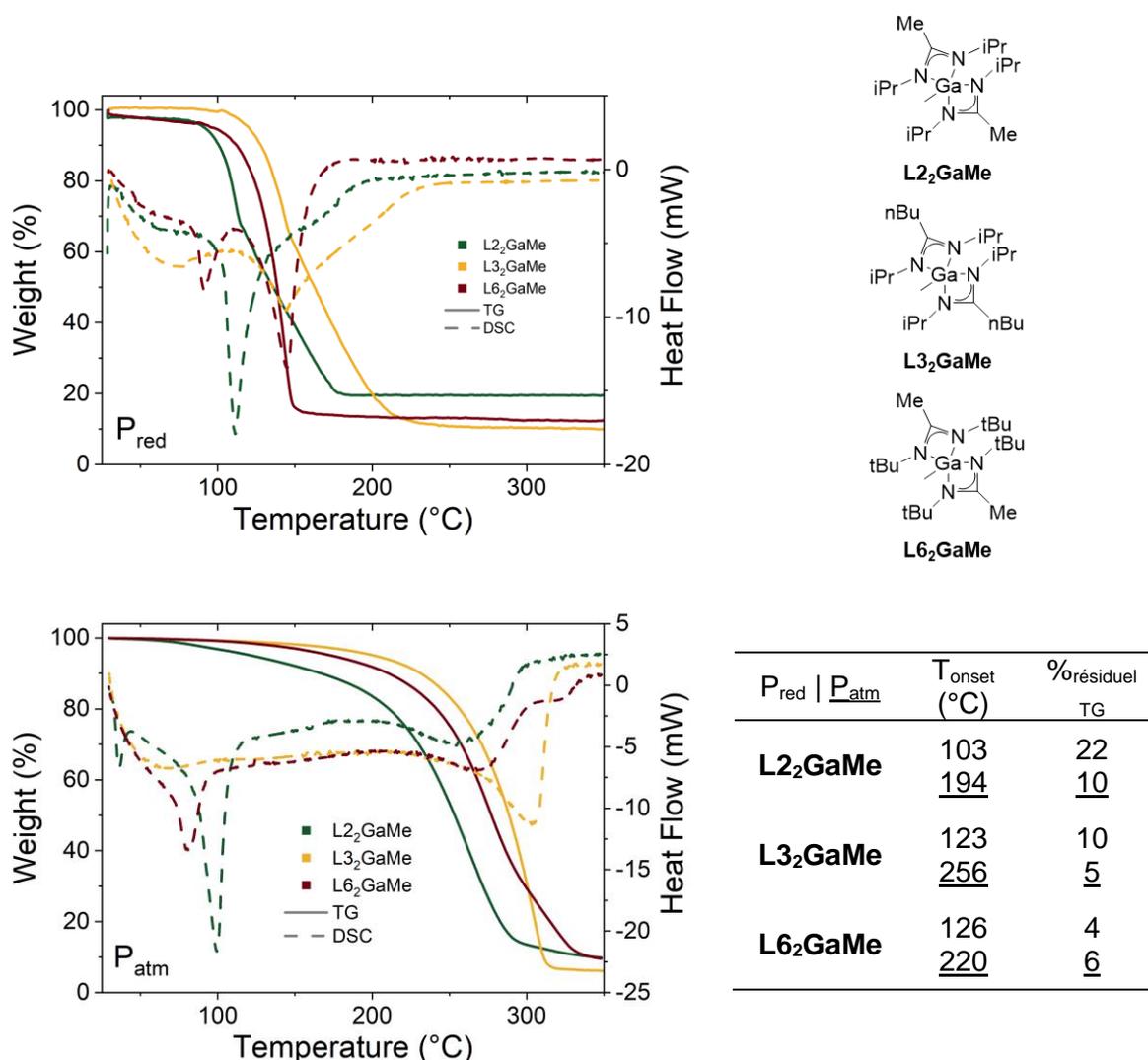


Figure 3-20: Comparaison des ATG/DSC des complexes bis-amidinates de gallium méthylés. Courbes TG/DSC des complexes **LX₂GaMe** sous pression réduite et à pression atmosphérique (X = 3, 3 et 6)

Les complexes bis-amidinates subissent de la décomposition dans des conditions semblables à un réacteur ALD d'après les ATG/DSC sous vide. Les complexes mono-amidinates de gallium méthylés sont ainsi de meilleurs candidats.

3.2.4 Développement d'une régression généralisée des courbes DTG des complexes amidinates de gallium

Afin de comparer les courbes DTG des complexes possédant une perte unique, les courbes ont été ajustées. Ces dernières possèdent un pic asymétrique notamment car le composé se vaporise plus ou moins rapidement et qu'un changement abrupt se produit une fois les composés volatils évaporés. Ainsi, une fonction sinusoïdale double asymétrique a ainsi été utilisée possédant 6 paramètres : Y_0 , A , x_c , w_1 , w_2 et w_3 pour ajuster l'ensemble des complexes amidinates de gallium testés. Cette dernière a été déterminée empiriquement à l'aide du logiciel Origin (Équation 3-1).

$$Y = Y_0 + A \left(\frac{1}{1 + e^{-\frac{x - x_c + \frac{w_1}{2}}{w_2}}} \right) \left(1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{x - x_c - \frac{w_1}{2}}{w_3}}} \right)$$

Équation 3-1: Ajustement mathématique appliquée sur les DTG des complexes amidinates de gallium (Y_0 , A , x_c , w_1 , w_2 et w_3 sont des constantes propres à chaque complexe)

Les contributions des paramètres x_c et w_1 présents dans les parties exponentielles de la fonction sont plus faibles que celles de w_2 et w_3 , présents au dénominateur, et sont donc difficile à interpréter. Après comparaison des courbes DTG, le paramètre A est associé à l'intensité du pic, le paramètre w_2 à la partie décroissante de la courbe et enfin, w_3 , à la partie croissante. Les paramètres w_2 et w_3 caractérisent ainsi la cinétique de vaporisation des composés testés. Les valeurs les plus petites pour les paramètres w_2 et w_3 correspondent à un pic le plus étroit possible et donc à une perte massique la plus rapide (Figure 3-21).

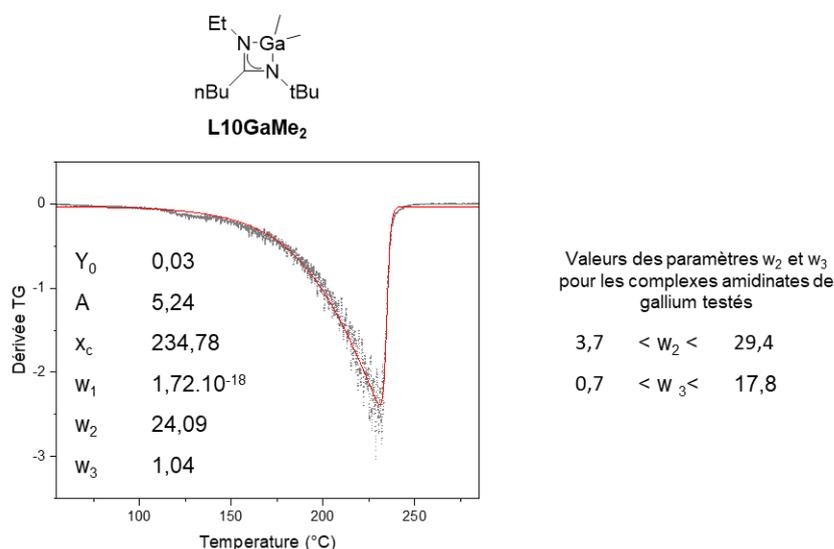


Figure 3-21: Courbes DTG du complexe **L10GaMe₂** avec l'ajustement mathématique avec la fonction appliquée ainsi que les valeurs des paramètres w_2 (partie décroissante de la courbe) et w_3 (partie croissante de la courbe) que peuvent prendre les complexes de gallium testés

Le Tableau 3-5 regroupent les valeurs w_2 et w_3 de l'ajustement mathématique ainsi que le coefficient de corrélation. Les données étant très disperses, un coefficient de corrélation de 0,94 est ici considéré comme un ajustement acceptable (Figure 3-21).

Les complexes ne possédant pas des valeurs de paramètres w_2 et w_3 pour les ATG/DSC, subissent des décompositions. Parmi les 40 courbes DTG possibles, 28 d'entre elles ont pu être reproduites par l'ajustement mathématique. Les autres subissant de la décomposition, plusieurs pics sont présents sur les courbes DTG et ne pouvant pas ainsi être ajustée par une fonction sinusoïdale.

Le paramètre le plus important est w_2 caractérisant le début de la perte de masse lors la chauffe durant les ATG/DSC. Ainsi les complexes **L2₂GaMe** et **L3₂GaMe** possèdent un paramètre $w_2 \sim 20$ lors des ATG/DSC à pression atmosphérique, et sont parmi les plus lents à se vaporiser. Les ATG/DSC sous pression réduite conduisent à des courbes DTG plus étroites que celles effectuées à pression atmosphérique et concordent avec les observations précédentes.

En tenant compte des analyses sous pression réduite, les complexes possédant des paramètres w_2 et w_3 inférieur à 10 possèdent les pertes de masse uniques les plus rapides et correspondent le plus souvent aux complexes **LXGaMe₂**. A nouveau, ces résultats concordent avec les précédentes observations.

Tableau 3-5: Paramètres w_2 et w_3 issus de l'ajustement mathématique (fonction sinusoïdale double asymétrique) des courbes DTG des complexes testés ainsi que le coefficient de corrélation associé r^2 (les valeurs soulignées correspondent aux ATG/DSC à pression atmosphérique)

	w_2	w_3	r^2
L1GaCl₂	11,7	1,0	0,98
L2GaCl₂	7,8	21,6	0,95
L3GaCl₂	9,9 <u>21,8</u>	6,9 <u>2,5</u>	0,97 <u>0,98</u>
L4GaCl₂	7,7	10,1	0,96
L5GaCl₂	13,9	6,6	0,93
L6GaCl₂	8,5 <u>20,9</u>	0,8 <u>3,0</u>	0,96 <u>0,98</u>
L9GaCl₂	7,7	13,3	0,96
L10GaCl₂	8,0	17,8	0,96
L1GaMe₂	<u>22,6</u>	<u>0,7</u>	<u>0,99</u>
L2GaMe₂			
L3GaMe₂	9,9 <u>25,0</u>	1,3 <u>1,3</u>	0,98 <u>0,99</u>
L4GaMe₂	8,8 <u>22,8</u>	0,5 <u>0,6</u>	0,97 <u>0,99</u>
L5GaMe₂	3,7 <u>29,4</u>	0,9 <u>0,7</u>	0,96 <u>0,98</u>
L6GaMe₂	7,9 <u>24,0</u>	0,3 <u>0,5</u>	0,94 <u>0,99</u>
L8GaMe₂	11,0 <u>28,3</u>	1,9 <u>1,2</u>	0,98 <u>0,99</u>
L9GaMe₂	30,8 <u>22,6</u>	4,9 <u>3,7</u>	0,94 <u>0,98</u>
L10GaMe₂	9,0 <u>24,1</u>	0,1 <u>1,0</u>	0,94 <u>0,99</u>
L2₂GaMe	<u>21,2</u>	<u>6,5</u>	<u>0,98</u>
L3₂GaMe	<u>26,7</u>	<u>1,9</u>	<u>0,99</u>
L6₂GaMe	11,3	1,0	0,98

3.2.5 Mise au point d'un facteur de mérite des complexes amidinates de gallium

Le groupe de Barry *et al.* a publié récemment un classement de 40 composés d'or co-précurseurs ALD selon un facteur de mérite (Équation 3-2) utilisant la température de vaporisation (T_V , température à laquelle le précurseur a développé une pression de vapeur de 1 Torr) déterminée via l'équation de Langmuir,¹⁹ la température de décomposition (déterminée par la méthode des tangentes),¹⁵⁵ la masse résiduelle obtenue lors des ATG et la masse molaire du complexe étudié.¹⁵⁸

$$\sigma = (T_D - T_V) \times \left(1 - \frac{\%m_{res}}{196.97/M \times 100\%} \right)$$

Équation 3-2: Facteur de mérite pour les complexes d'or développé par le groupe de Barry *et al.*¹⁵⁸

Afin de classer les complexes amidinates de gallium, un facteur de mérite σ a été développé en tenant compte (Équation 3-3) :

- des pourcentages résiduels suites aux ATG/DSC sous pression réduite mimant les conditions en réacteur ALD ($\%_{residual\ mass}$)
Il correspond à la moyenne de taux résiduels : $\%_{résiduel\ TG}$ et $\%_{résiduel\ calculé}$.
- des masses molaires des complexes ($M_{complex}$) par rapport à l'élément gallium ($M_{Ga} = 69,723\ g.mol^{-1}$)
La charge utile du complexe est ainsi pris en compte comme dans le facteur développé par Barry.
- de la cinétique de perte de masse durant les ATG/DSC sous vide (w_2)
La valeur « 3,7 » correspond au minimum du paramètre w_2 parmi tous les complexes testés. Le profil de perte masse est un paramètre important dans un procédé ALD afin d'obtenir une saturation du réacteur la plus rapide.
- des températures de début de vaporisation (T_{onset}) obtenus lors des ATG/DSC sous pression réduite.
La valeur « 127 » correspond au maximum de température de début de vaporisation enregistrée parmi les complexes amidinates de gallium testés. C'est une donnée déterminante pour sélectionner la température minimum de déposition d'un procédé ALD.

Chaque partie de l'équation rend compte de certains critères importants d'un précurseur ALD : une volatilité suffisante et rapide (T_{onset} et w_2), un complexe thermiquement robuste ($\%_{residual\ mass}$) ou encore une charge utile autour du gallium modérée visant une bonne économie d'atome. Les quatre parties de l'équation tendent vers l'unité avec les meilleurs paramètres attendus, c'est-à-dire T_{onset} le plus bas, $\%_{residual\ mass}$ le plus bas, profil de perte de masse le plus abrupte (w_2 le plus bas) et le complexe le plus léger. Chaque terme de l'équation est pondéré par les paramètres w, x, y, z . Il est ainsi possible de réfléchir à plusieurs scénarios selon lesquels un terme de l'équation sera prépondérant sur les autres et observé les changements dans le classement général des complexes amidinates de gallium.

$$\sigma = w \left(1 - \frac{\%_{residual\ mass}}{100} \right) + x \frac{69,723}{M_{complex}} + y \frac{3,7}{w_2} + z \left(1 - \frac{T_{onset}}{127} \right)$$

Équation 3-3: Facteur de mérite σ développé pour la série de complexes amidinates de gallium

Scénario n°1 : Meilleures propriétés thermiques des composés

Les paramètres de pondération w, y, z sont arbitrairement 0,3 et x , à 0,1. Ainsi, de bonnes propriétés thermiques sont préconisées sur l'économie d'atome (un principe de la chimie verte) (Équation 3-4).

$$\sigma_1 = 0,3 \left(1 - \frac{\%_{residual\ mass}}{100} \right) + 0,1 \frac{69,723}{M_{complex}} + 0,3 \frac{3,7}{w_2} + 0,3 \left(1 - \frac{T_{onset}}{127} \right)$$

Équation 3-4: Facteur de mérite σ_1 – meilleures propriétés thermiques des composés

La Figure 3-22 correspond aux facteurs de mérite σ_1 des complexes amidinates de gallium ayant montrés peu ou pas de décompositions durant les ATG/DSC sous pression réduite. Il est compris entre $0,38 < \sigma_1 < 0,69$. Les complexes **LXGaMe₂** possède une figure de mérite la plus basse de $\sigma = 0,56$, les complexes **LXGaCl₂**, un facteur de mérite la plus haute de $\sigma_1 = 0,56$ et enfin le seul complexe bis-amidinate **L6₂GaMe** possède le facteur de mérite le plus bas.

Le complexe **L5GaMe₂** portant le ligand amidinate le plus lourd et encombré avec des substituants latéraux et endocyclique tBu, serait le plus prometteur comme précurseur ALD de la série testée, selon les paramètres sélectionnés. Les autres complexes **LXGaMe₂** ont également des facteurs de mérite élevés et restent compétitifs. A l'opposé, les complexes **LXGaCl₂** ayant obtenus des facteurs de mérite plus bas et étant davantage source à la décomposition d'après les ATG/DSC et de pollution sont de moins bons candidats. Enfin, le complexe **L6₂GaMe** a souffert d'un taux de résidu moyen élevé.

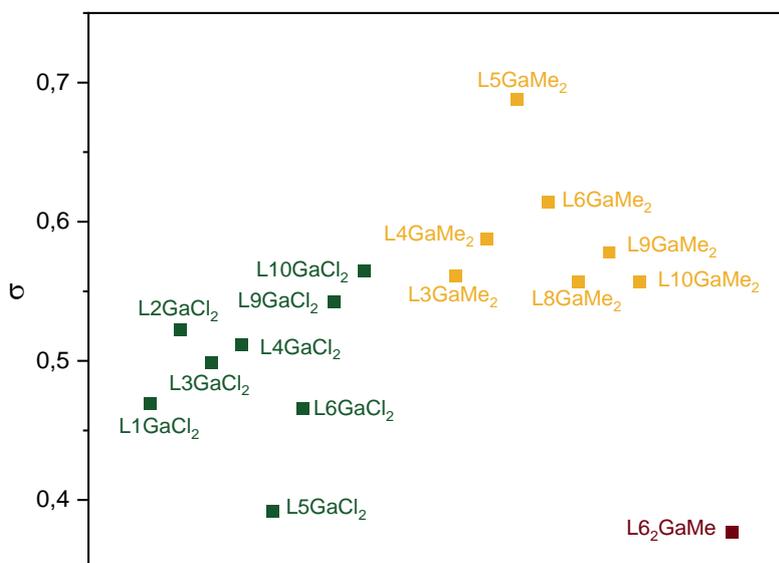


Figure 3-22: Classement des meilleurs candidats comme précurseurs ALD via le facteur de mérite σ_1 – meilleures propriétés thermiques

Scénario n°2 : Dépôts à basse température

Les procédés ALD à basse température permettent de réaliser des dépôts sur des substrats dits sensibles. Des précurseurs des plus volatils sont requis pour une telle application. Les températures de début de vaporisation déterminées lors des ATG/DSC à pression réduite possèdent la pondération la plus forte tandis que la stabilité thermique et l'économie d'atome, les plus faibles. L'équation devient (Équation 3-5) :

$$\sigma_2 = \frac{0,5}{4} \left(1 - \frac{\%_{residual\ mass}}{100} \right) + \frac{0,5}{4} \frac{69,723}{M_{complex}} + \frac{0,5}{2} \frac{3,7}{w_2} + 0,5 \left(1 - \frac{T_{onset}}{127} \right)$$

Équation 3-5: Facteur de mérite σ_2 – dépôts à basse température

Les complexes méthylés **LXGaMe₂** sont toujours les meilleurs de la série. Le facteur de mérite oscille entre $0,2 < \sigma_2 < 0,5$. La dispersion au sein de ce groupe est plus faible et plusieurs candidats se profilent contrairement au scénario n°1. Le complexe **L5GaMe₂** reste le meilleur selon les critères pour un dépôt à basse température (Figure 3-23).

Scénario n°3 : Réduction des impuretés

La stabilité thermique d'un composé permet de réduire la décomposition des précurseurs avant toute déposition et ainsi réduire la pollution qui en est issue lors de la croissance du film. Le pourcentage résiduel obtenu lors des ATG/DSC à pression réduite est alors un gage de bonne stabilité thermique. L'équation devient (Équation 3-6) :

$$\sigma_3 = 0,5 \left(1 - \frac{\%_{residual\ mass}}{100} \right) + \frac{0,5}{3} \frac{69,723}{M_{complex}} + \frac{0,5}{3} \frac{3,7}{w_2} + \frac{0,5}{3} \left(1 - \frac{T_{onset}}{127} \right)$$

Équation 3-6: Facteur de mérite σ_3 – réduction des impuretés

Le complexe **L5GaMe₂** se démarque à nouveau avec un facteur de mérite $\sigma_3 = 0,73$. Les autres complexes méthylés **LXGaMe₂** se situe au même niveau $0,64 < \sigma_3 < 0,68$ (Figure 3-24).

Scénario n°4 : Procédé ALD économe en atomes

Afin d'inscrire l'ALD dans les procédés verts, il est préférable de privilégier l'utilisation de complexes utilisant des ligands les plus légers possibles par rapport à l'élément clé à déposer, ici le gallium. L'équation devient (Équation 3-7) :

$$\sigma_4 = \frac{0,5}{3} \left(1 - \frac{\%_{residual\ mass}}{100} \right) + 0,5 \frac{69,723}{M_{complex}} + \frac{0,5}{3} \frac{3,7}{w_2} + \frac{0,5}{3} \left(1 - \frac{T_{onset}}{127} \right)$$

Équation 3-7: Facteur de mérite σ_4 – procédé ALD économe en atomes

Les facteurs de mérite de la série sont faibles ($0,22 < \sigma_4 < 0,40$) par rapport aux autres scénarios. Le classement des complexes reste inchangé (Figure 3-25).

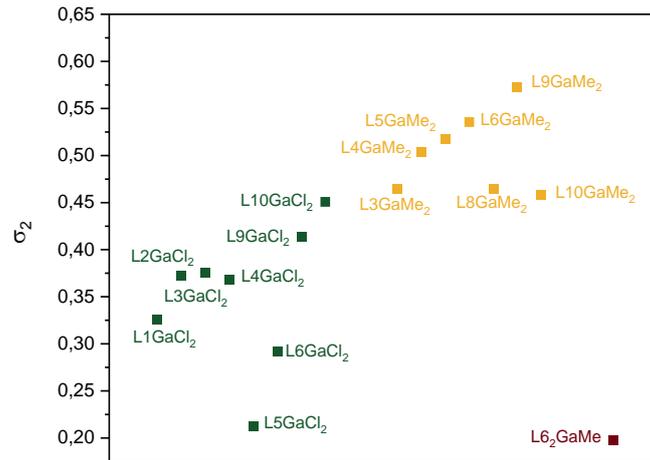


Figure 3-23: Classement des meilleurs candidats comme précurseurs ALD via le facteur de mérite σ_2 – dépôt basse température (scénario n°2)

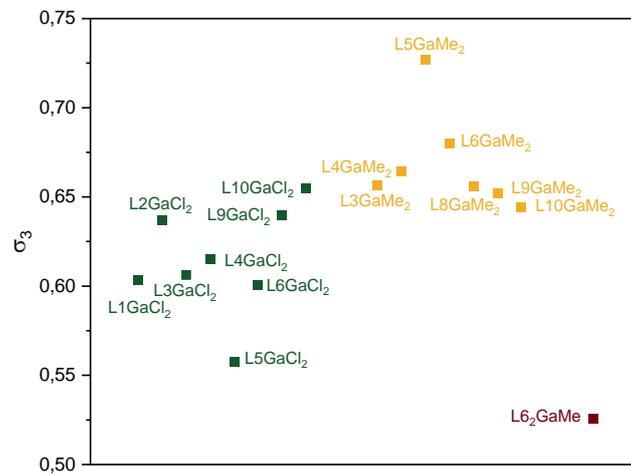


Figure 3-24: Classement des meilleurs candidats comme précurseurs ALD via le facteur de mérite σ_3 – réduction des impuretés (scénario n°3)

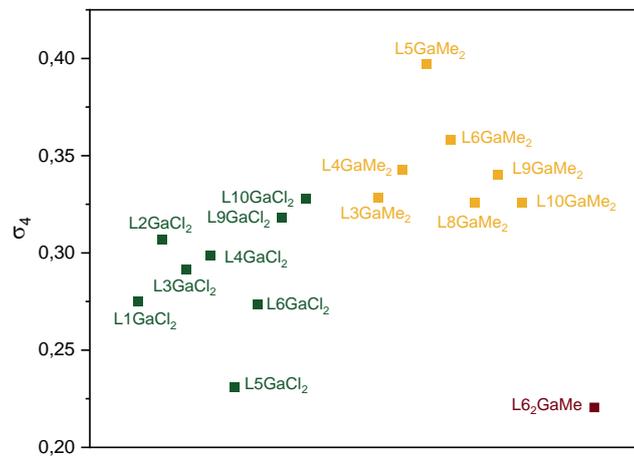


Figure 3-25 Classement des meilleurs candidats comme précurseurs ALD via le facteur de mérite σ_4 – procédé ALD économe en atomes (scénario n°4)

3.3 Conclusion

Parmi les 26 complexes amidinates de gallium synthétisés, 20 complexes ont ensuite été testés par ATG/DSC à pression atmosphérique et sous pression réduite. La combinaison de ces expériences permet d'évaluer les volatilités et stabilités thermiques des complexes de gallium notamment dans des conditions proches des dépôts ALD.

Les courbes TG correspondent à des profils de perte de masse unique (recherché pour des précurseurs ALD) avec des masses résiduelles faibles à l'exception des complexes **LXGaCl₂**. Par l'intermédiaire des courbes issus des signaux DSC, les températures de début de vaporisation ont été relevées et leur volatilité évaluée. Les complexes **LXGaMe₂** seraient ainsi les plus appropriés pour des dépôts en ALD d'après leurs propriétés thermiques.

Les caractérisations de la série des complexes amidinates ont mis en lumière des paramètres influençant les propriétés thermiques de ces derniers. Le type de chaîne de leurs substituants et la présence de ligands méthyles sont autant de facteurs importants en plus de la masse molaire. La symétrie ou dissymétrie des complexes ont toutes deux conduites à de bons résultats, des complexes volatils et suffisamment stables thermiquement.

Les courbes DTG des complexes ont été ajustées et ont permis de développer un outil capable d'évaluer le profil de perte de masse de tout candidat comme précurseur ALD dans le cadre de la série de complexes amidinates testés.

Enfin, dans une tentative de classement, un facteur de mérite σ a été développé reflétant sur les propriétés thermiques de potentiels précurseurs ALD. D'après les différents scénarios (meilleures propriétés thermiques des composés trois candidats, dépôts à basse température, réduction des impuretés et procédé ALD économe en atomes), trois candidats (**L5GaMe₂**, **L6GaMe₂** et **L9GaMe₂**) ont été identifiés et à tester en priorité en ALD. Le critère de réactivité reste encore à être exploré avant de conclure du potentiel de ces complexes en tant que précurseurs ALD et établir une méthode validant les trois grands critères que doivent posséder les précurseurs ALD (Figure 3-26).

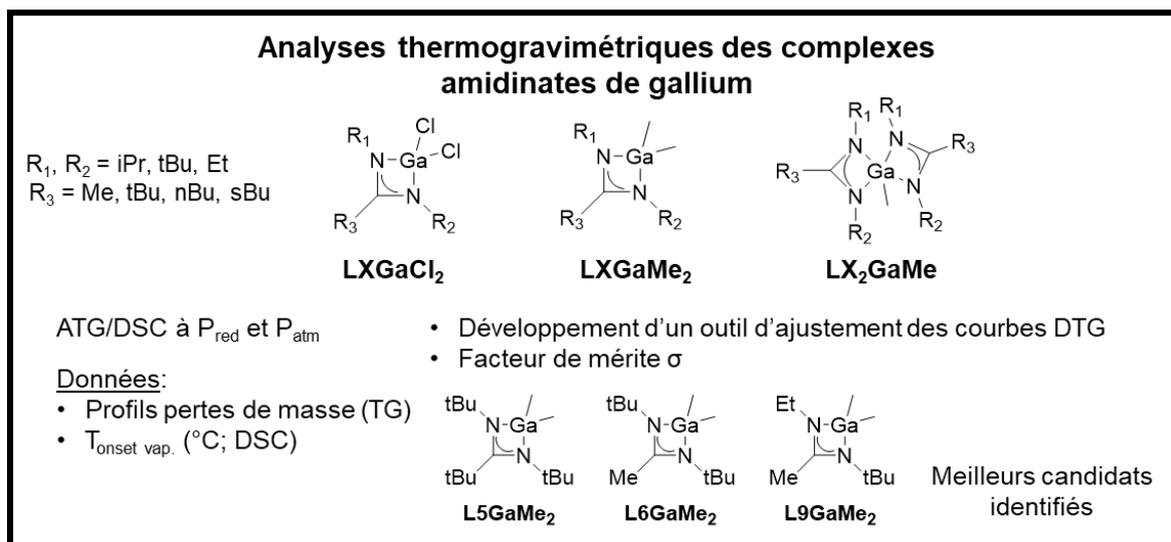


Figure 3-26: Résumé illustré du chapitre sur les analyses thermiques des complexes amidinates de gallium

CHAPITRE 4: PRE-SCREENING DE LA REACTIVITE DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM143

4.1 PRE-SCREENING DE LA REACTIVITE DES PRECURSEURS POUR L'ALD	143
4.1.1 ETUDE DE REACTIONS EN SURFACE	143
4.1.1.1 En réacteur ALD	143
4.1.1.2 Système externe-modèle sur substrat.....	144
4.1.1.2.1 Modèle sur substrat métallique.....	144
4.1.1.2.2 Modèle sur oxyde.....	144
4.1.1.3 Apports de la DFT	146
4.1.1.3.1 Trouver de nouveaux précurseurs ALD.....	146
4.1.1.3.2 Décrire les mécanismes en croissance ALD	146
4.1.2 ETUDE DE REACTIONS EN SOLUTION	147
4.1.2.1 Expériences préliminaires en solution	147
4.1.2.1.1 Analyses des dépôts formés par XPS et MEB.....	147
4.1.2.1.2 Analyse du milieu réactionnel par RMN.....	149
4.1.2.2 Chimie de coordination du gallium avec des ligands soufrés.....	151
4.1.3 CONCLUSION SUR LE PRE-SCREENING DE PRECURSEURS ALD	154
4.2 REACTIVITE DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM ET DE QUELQUES PRECURSEURS ALD	
FACE A DES DERIVES SOUFRES	155
4.2.1 METHODOLOGIE	155
4.2.1.1 Choix des dérivés soufrés	155
4.2.1.2 Complexes choisis pour l'étude de réactivité aux dérivés soufrés	155
4.2.1.3 Développement de nouveaux protocoles de tests de réactivité aux dérivés soufrés	156
4.2.2 RESULTATS.....	157
4.2.2.1 Les complexes de galliums GaCl_3 et $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$	157
4.2.2.1.1 Réactivité entre $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ et HMDST	157
4.2.2.1.2 Réactivité entre $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ et nBuSH.....	158
4.2.2.1.3 Réactivité entre GaCl_3 et HMDST	160
4.2.2.1.4 Réactivité entre GaCl_3 et nBuSH.....	161
4.2.2.2 Les complexes acétylacétonates.....	162
4.2.2.2.1 Réactivité entre le complexe $\text{Ga}(\text{acac})_3$ et les dérivés soufrés	162
4.2.2.2.2 Réactivité entre le complexe $\text{In}(\text{acac})_3$ et les dérivés soufrés	162
4.2.2.2.2.1 Avec HMDST	162
4.2.2.2.2.2 Avec nBuSH.....	163
4.2.2.2.3 Réactivité entre le complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et les dérivés soufrés	163
4.2.2.2.3.1 Avec HMDST	163
4.2.2.2.3.2 Avec nBuSH.....	164
4.2.2.3 Les complexes amidinates de gallium	164
4.2.2.3.1 Réactivité avec un complexe mono-amidinate chlorés de gallium	164
4.2.2.3.1.1 Avec HMDST	164
4.2.2.3.1.2 Avec nBuSH.....	166
4.2.2.3.2 Réactivité avec un complexe mono-amidinate méthylés de gallium	167
4.2.2.3.2.1 Avec HMDST	167
4.2.2.3.2.2 Avec nBuSH.....	168
4.2.2.3.3 Réactivité avec un complexe bis-amidinates méthylé de gallium.....	170
4.2.2.3.3.1 Avec HMDST	170
4.2.2.3.3.2 Avec nBuSH.....	170
4.2.3 DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS.....	172

Chapitre 4: Pre-screening de la réactivité des complexes amidinates de gallium

4.1 Pre-screening de la réactivité des précurseurs pour l'ALD

Prédire la réactivité de composé en tant que précurseur ALD n'est pas aisée. Cependant, la croissance ALD est une succession d'étapes (adsorption en surface, échange de ligand, désorption) qui peuvent être étudiées par différentes techniques d'analyses *in situ* ou *ex situ*.

L'enjeu ici est de trouver parmi celles-ci une méthode adaptée pour prévoir la réactivité de composés avant tout dépôt en particulier d'une couche mince souffré. Il est possible de distinguer des expériences s'intéressant aux réactions à l'interface gaz-solide ou en solution.

4.1.1 Etude de réactions en surface

Il faut distinguer les études réalisées à l'interface gaz-solide, en réacteur ALD de celles réalisées dans des systèmes dédiés tentant de reproduire des conditions similaires à celles lors d'un procédé ALD.

4.1.1.1 En réacteur ALD

Il est possible d'observer les cycles d'un procédé ALD. Pour cela, nous présentons ici des outils d'étude mécanistiques décrits dans la littérature et leur applicabilité pour du pre-screening :

- Microbalance à quartz
Son fonctionnement s'appuie sur la résonance piézoélectrique d'un cristal de quartz lors d'un dépôt et permet de suivre les changements de masse durant toute la durée d'un cycle ALD. Elle est principalement utilisée pour déterminer le GPC d'un procédé ALD et s'assurer de la nature ALD de la croissance.
- Par méthode optique
Les gaz issus des réactions en surface peuvent être analysés par spectrométrie (masse, IR = *infrared*, FTIR = *Fourier transform infrared spectroscopy*). Les réactions en jeu peuvent être identifiées à condition que les molécules volatiles le soient. En absence de réaction, aucune information ne peut être recueillie. L'utilisation de méthodes optiques permettent d'étudier les propriétés optiques de la surface et du film de manière non-destructive et sans contact, notamment par ellipsométrie.^{159,160}
- Par rayonnement X
Il est possible d'utiliser les rayonnement d'un synchrotron comme source de photon X à travers une fenêtre d'un réacteur ALD et accéder à la morphologie et composition du film en croissance. La source d'un synchrotron est réglable sur l'énergie d'absorption d'un élément permettant ainsi de le détecter dans le film en croissance.¹⁶⁰ Pareillement aux méthodes optiques, il est possible de comprendre les réactions en jeu suivant la composition du film. L'absence de croissance d'un film conduit à des informations limitées sur la réactivité.

L'ensemble de ces outils puissants ne convient pas à l'étude de la réactivité que pourrait avoir des composés en tant que précurseurs ALD.

4.1.1.2 Système externe-modèle sur substrat

Un système externe consiste à adsorber un complexe sur une surface donnée sous vide poussé (1.10^{-10} Torr) en variant la température et à suivre les changements structuraux par une série de techniques (XPS = *X-ray photoelectron spectroscopy*, TPD = *temperature programmed desorption*, LEIS = *low-energy ion scattering*, IR).

4.1.1.2.1 Modèle sur substrat métallique

Le groupe de Zaera a étudié la chimisorption de plusieurs complexes de cuivre sur une surface de nickel à différentes températures tout en mesurant la pression partielle de dihydrogène et en analysant par XPS, la surface. Les décompositions des ligands issus de la scission des liaisons C–N, sont déterminées à partir de la pression en hydrogène mesurée en fonction de la température.¹⁶¹ De nombreux produits secondaires sont été identifiés (HCN, isobutène, pentène, ...). Ces évènements apparaissant à haute température, il serait envisageable d'utiliser ces complexes en ALD (Figure 4-1). A notre connaissance, aucun dépôt métallique de cuivre par ALD utilisant ces espèces n'a été réalisé suite à ces études de surface.¹⁶²

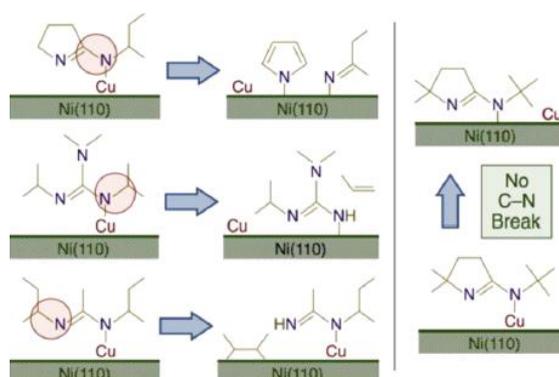


Figure 4-1: Potentiels précurseurs ALD de complexes cuivre (I) et les espèces adsorbées associées sur une surface de nickel – Dissociation des ligands et obtention de cuivre (O) (reproduction de la publication de Chen et al.¹⁶²)

4.1.1.2.2 Modèle sur oxyde

Il est également possible d'étudier la réactivité d'un complexe par greffage sur silice, c'est-à-dire chimisorber ce dernier sur une surface principalement composée de liaisons Si–OH. Cette technique est notamment utilisée pour l'étude de catalyseurs supportés.¹⁶³ Le nombre, le type de liaison en surface ainsi que la surface spécifique sont autant de paramètres en plus de la température permettant une étude approfondie des réactions en surface. Ces expériences sont également réalisées sous vide poussé et peuvent être analysées notamment par spectroscopie RMN du solide ou par FTIR.¹⁶⁴

Wu *et al.*¹⁶⁵ ont notamment proposé un mécanisme de croissance d'un dépôt ALD de tungstène soufré à partir de bis(t-butylimino)bis-(diméthylamino)tungstène et H₂S. Le précurseur de tungstène a été également greffé sur silice afin d'étudier les mécanismes en croissance. Les produits volatiles et la silice greffée sont analysés par spectroscopie RMN ¹H, GC-MS et par FTIR (Figure 4-2).

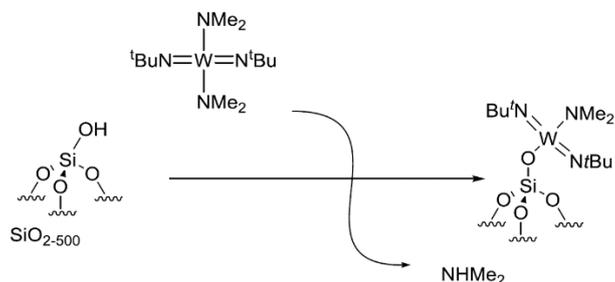


Figure 4-2: Greffage du complexe de tungstène (tBuN)₂W(NMe₂)₂ sur silice (reproduction de la publication de Wu *et al.*¹⁶⁵)

Afin de valider le nouveau précurseur synthétisé et comprendre les mécanismes de réaction du procédé ALD conduisant à MoS₂, Cadot *et al.*³⁴ a greffé le complexe Mo(NMe₂)₄ sur des nanobilles de silice prétraitée à 500 °C. Le 1,2-éthanedithiol réagit ensuite sur le complexe formé en substituant les ligands amido par des ligands thiolates. Un deuxième équivalent du complexe de Mo(NMe₂)₄ peut ensuite réagir sur les thiols restants (Figure 4-3). Par cette approche de chimie organométallique de surface, le transfert vers le procédé ALD a conduit, après recuit, à l'obtention de monocouches MoS₂.

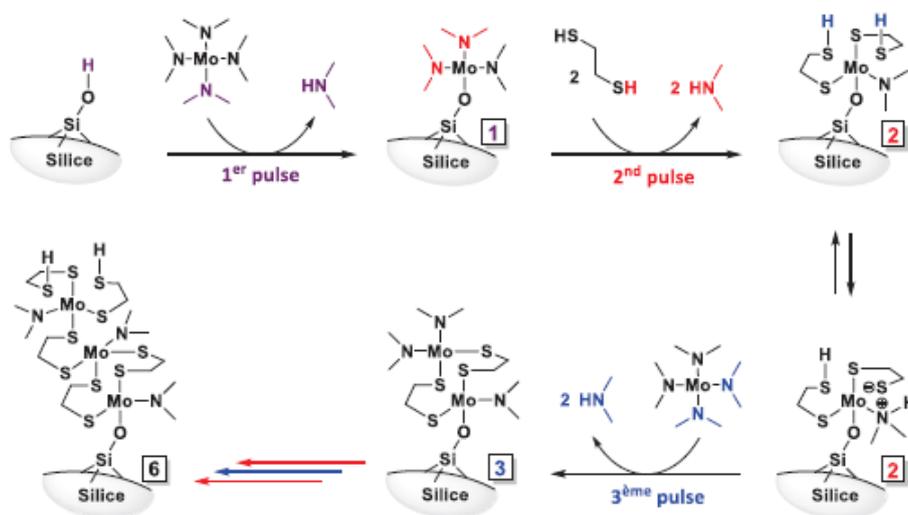


Figure 4-3: Bilan des équations et structures intermédiaires entre Mo(NMe₂)₄ greffé sur silice et le 1,2-éthanedithiol (reproduction de la thèse de Stéphane Cadot¹⁶⁶)

Le groupe de Barry s'est intéressé à la chimisorption d'un complexe amidinate de gallium alkyle [(iPrNCMeNiPr)GaEt₂] sur silice après exposition à 100, 200 et 300 °C.⁹⁵ Les analyses RMN ²⁹Si et ¹³C solide ont révélé l'adsorption chimique sur les sites hydroxyles –OH seuls ou géminés, d'un complexe acétamidinate de gallium alkylé ou non pour les trois températures. A 300 °C, des espèces organiques additionnelles sont adsorbées provenant sans doute de la décomposition du ligand (Figure 4-4). Suite à cette étude, des nano fils de gallium/oxyde de gallium ont été obtenus CVD-pulsé à 450 °C.¹²⁶

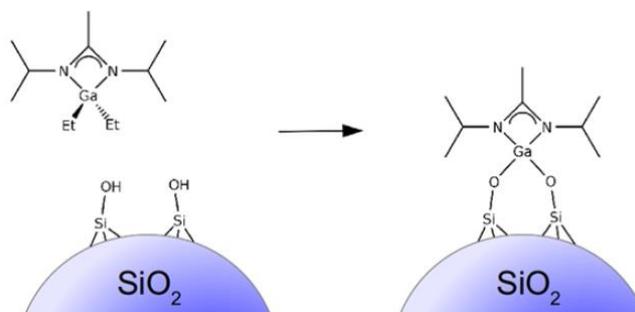


Figure 4-4: Adsorption du complexe acétamidinate de gallium sur la silice (reproduction de la publication de Barry *et al.*⁹⁵)

L'ensemble de ces systèmes externes est utilisé principalement pour comprendre les mécanismes en croissance ALD que pour tester de potentiels précurseurs.

4.1.1.3 Apports de la DFT

4.1.1.3.1 Trouver de nouveaux précurseurs ALD

De nombreux groupes utilisent les sciences numériques pour prédire le comportement de nouvelles espèces. La théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) permettant l'étude de la structure électronique d'une molécule par calcul quantique, est de plus en plus utilisée.¹⁶⁷ Ainsi, les forces de liaisons entre le métal et ses ligands, les barrières énergétiques ou encore l'énergie de chélation (qui pourrait être calculée dans le cadre des complexes amidinates de gallium) sont des paramètres estimables permettant une approche théorique du design de précurseur ALD.¹⁶⁸

Des études computationnelles sur de potentiels précurseurs de cuivre pour des dépôts métalliques, des oxydes de silicium ou encore des nitrures de silicium ont été publiées.^{168,169} Des études expérimentales restent nécessaires pour réduire la sélection de candidats.

4.1.1.3.2 Décrire les mécanismes en croissance ALD

Certaines méthodes par DFT tentent d'expliquer les mécanismes de réaction en surface durant des procédés chimiques de déposition. Des informations basiques liées à un procédé ALD telles que la stœchiométrie d'une réaction ou le rôle des co-réactifs, sont incompris.^{170,171}

Schneider *et al.*¹⁷² a notamment réalisé une étude mécanistique combinant des données expérimentales et des calculs par DFT, des réactions de surface conduisant à la première déposition de sulfure de gallium par ALD.¹⁰

4.1.2 Etude de réactions en solution

4.1.2.1 Expériences préliminaires en solution

Quelques méthodes en solution existent pour guider sur le potentiel en ALD de nouvelles espèces synthétisées. Le principe consiste à mélanger les composés à tester en présence d'un solvant qui peut impacter la réactivité.

4.1.2.1.1 Analyses des dépôts formés par XPS et MEB

Les réactions en solution peuvent conduire à la formation d'un composé solide ou un changement de couleur. Ces réactions sont analysées par des caractérisations type spectroscopie RMN ^1H et XPS.

Le groupe de Leskelä a étudié la réactivité de complexes alkylsilyle de sélénium et de tellure en les mélangeant à température ambiante en solution avec différents précurseurs métalliques chlorés (Figure 4-5).¹⁷³

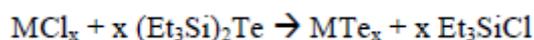


Figure 4-5: Schéma réactionnel des complexes chlorés avec les complexes tellurés silylés ($M = \text{métal}$) (reproduction de la publication de Leskelä et al.¹⁷³)

Les changements de couleurs des solutions, la vitesse de réaction associée aux changements de couleur et l'analyse de composition par XPS des dépôts permettent de juger du comportement que pourrait avoir de tels composés en ALD (Figure 4-6).



Figure 4-6: Photos de quatre flacons correspondant aux réactions entre deux complexes antimoine et tellure, immédiatement (A) après mélange, (B) après un jour et (C) après trois jours (reproduction de la publication de Leskelä et al.¹⁷³)

La réaction entre les complexes antimoine $[\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3]$ et de tellure $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}]$ a été très lente en solution et une croissance presque nulle a été observée lors des expériences en réacteur ALD. A l'inverse les précurseurs $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}]$, SbCl_3 et GeCl_2 ont été utilisés pour déposer des films Sb_2Te_3 , GeTe et GST . Une similarité entre les réactions en surface et en solution a ainsi été observée.¹⁷³

Vidjayacoumar *et al.*¹⁷⁴ a étudié les réactions de précurseurs de cuivre (II) et de nickel (II) avec des co-réactifs tels que le triméthylaluminium, le diéthylzinc ou encore le triéthylbore dans le but de découvrir de nouvelles combinaisons de précurseurs ALD/CVD pulsé. Huit complexes de cuivre ont ainsi pu être testés avec six co-réactifs dans le toluène en variant la température et le nombre d'équivalents de co-réactifs, soit 37 expériences.¹⁷⁵ Un film coloré ou de la poudre noire de cuivre ont ainsi été observés et analysés par microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 4-7). Ces résultats préliminaires permettent de tester de nombreux candidats et ainsi de faire un choix stratégique parmi un set important de complexes organométalliques selon une réactivité spécifique recherchée.

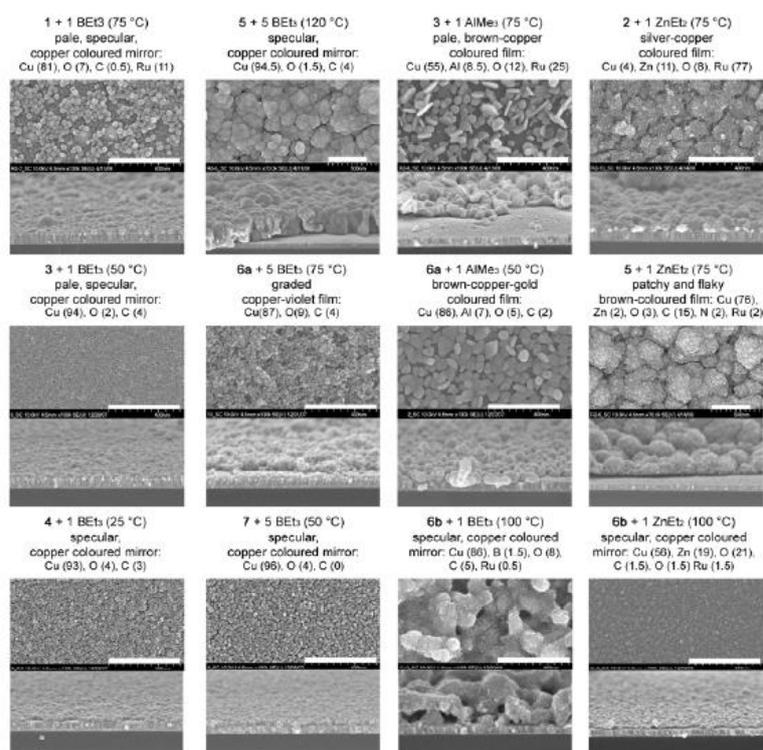
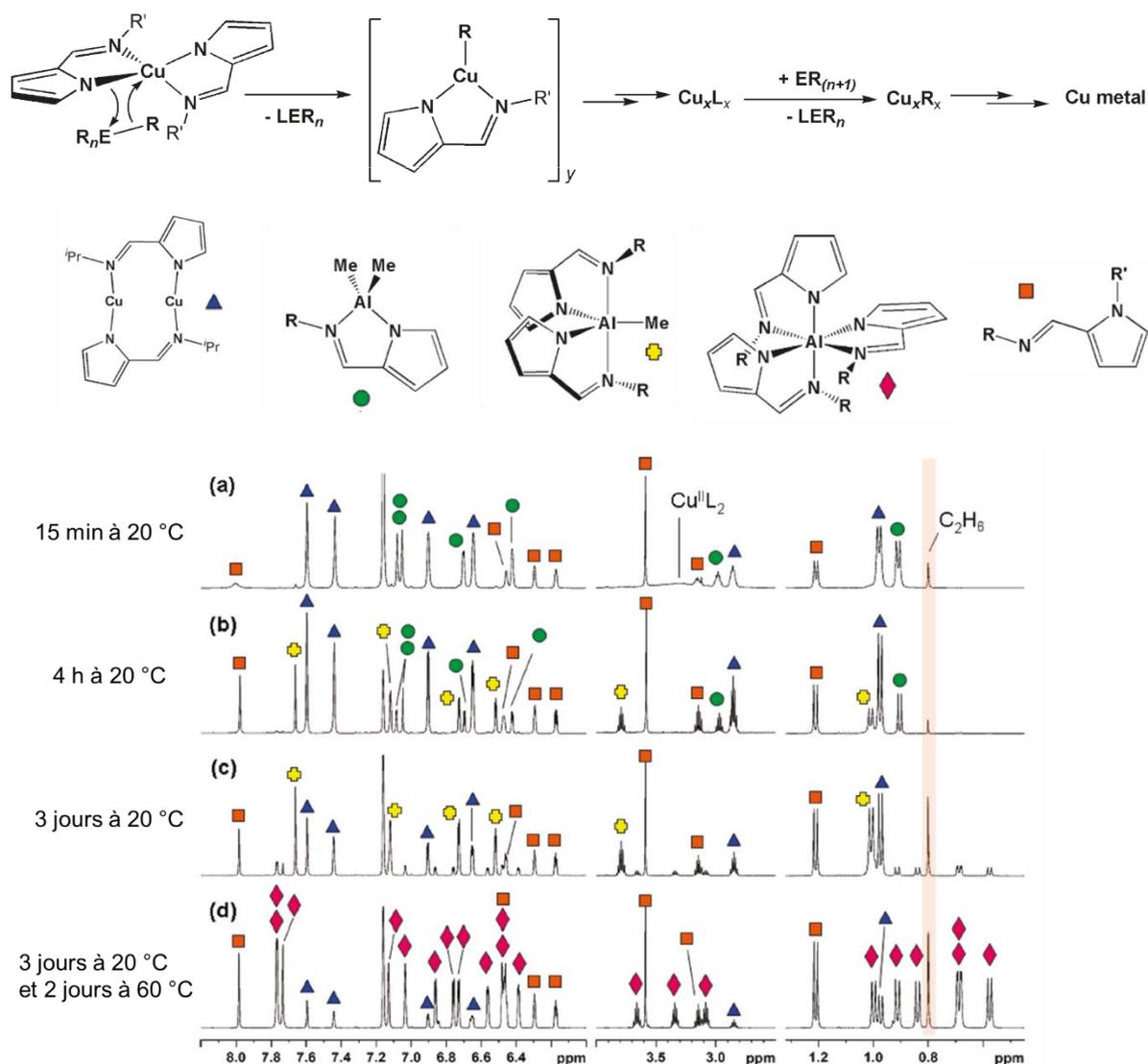


Figure 4-7: Film ou poudre à base de cuivre analysés par MEB après réaction des complexes de cuivre avec les co-réactifs (reproduction de la publication de Vidjayacoumar *et al.*¹⁷⁴)

4.1.2.1.2 Analyse du milieu réactionnel par RMN

Il est possible d'étudier la formation en solution de fragments après réaction par l'apparition/disparition de signaux en RMN.¹⁷⁶

Certaines des expériences réalisées par Vidjayacoumar *et al.*¹⁷⁴ précédemment présentées (4.1.1.1) ont ainsi été reproduites en tube RMN dans le benzène deutéré afin d'étudier la formation ou l'absence d'hydrogène, de méthane et autres intermédiaires de réaction en comparant les déplacements chimiques des spectres RMN ¹H et ¹³C avec ceux de la littérature.¹⁷⁵ La première étape consiste vraisemblablement à un échange de ligands entre le précurseur de cuivre CuL₂ (L = Pyrlm^{iPr}) et le co-réactif organométallique AlMe₃. Le pre-screening en solution a permis de concentrer les études en CVD sur le co-réactif AlMe₃ et les espèces organométalliques volatiles issus de la déposition. (Figure 4-8).



Le groupe Winter s'est également intéressé à la réactivité en solution pour des complexes de cobalt, nickel et manganèse pour le dépôt de films métalliques, en présence d'hydrazine anhydre ou de $[\text{BH}_3(\text{NHMe}_2)]$ dans le THF à 23 °C. Des poudres noires ont été observées en moins d'une heure avec les complexes de cobalt et de nickel. L'analyse par spectrométrie photoélectronique X a révélé la présence de ces métaux à l'état cristallin. Le complexe de manganèse a conduit une poudre noire seulement en présence de $[\text{BH}_3(\text{NHMe}_2)]$ et sous reflux. De par ces résultats préliminaires, seuls les complexes de cobalt et de nickel ont ensuite été testés en réacteur ALD pour des dépôts métalliques.¹⁷⁷

En 2021, la réactivité d'un nouveau complexe amidinates de cadmium avec des dérivés soufrés a été explorée (Figure 4-9). Cette dernière a été testé avec un dérivé fortement encombré HSSiPh_3 , simulant une surface et avec les molécules $(\text{SiMe}_3)_2\text{S}$ et Et_2S déjà utilisées dans des procédés ALD/CVD.¹⁷⁶ Ces réactions ont été suivies par RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$. Le dimère de cadmium a réagi avec HSSiPh_3 à température ambiante en formant des liaisons Cd-S. Ses propriétés thermiques ayant été également évaluées, ce complexe est prometteur pour la déposition de cadmium soufré par ALD.

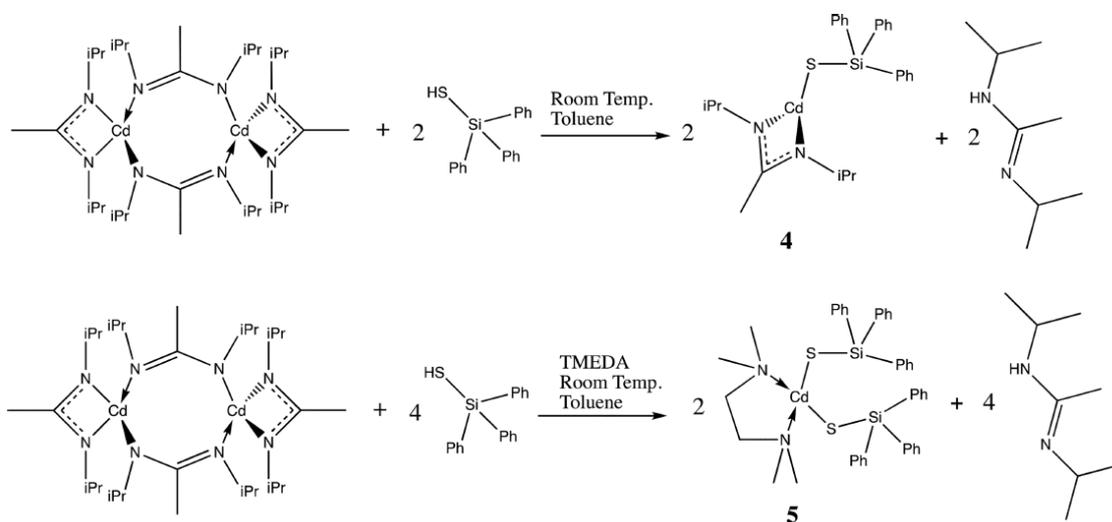


Figure 4-9: Réactivité observée entre un dimère de cadmium synthétisé et HSSiPh_3 (reproduction de la publication de Foody et al.¹⁷⁶)

Eleter *et al.*¹⁷⁸ a décrit la synthèse d'un nouveau complexe chloroamido-amidinate d'hafnium et sa réactivité en solution a été testée pour évaluer son potentiel comme précurseur HfO₂ en ALD (Figure 4-10). Le ligand chlorure n'a pas pu être remplacé en utilisant du MeLi ou LiNH₂. Néanmoins, en présence de deux équivalents d'isopropanol dans le diéther, un ligand amido a été remplacé par –OiPr laissant intact les ligands chlorure et amidinates.

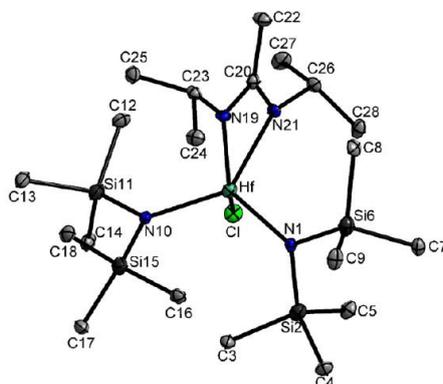


Figure 4-10: Représentation de la structure cristallographique du complexe chloroamido-amidinate d'hafnium chloré (reproduction de la publication de Eleter *et al.*¹⁷⁸)

D'après ces exemples, l'interprétation des spectres RMN dépend non-seulement des signatures plus ou moins simples des réactifs utilisés mais également de l'anticipation des produits de réaction formés. Il est souvent nécessaire de synthétiser et isoler les produits attendus afin de comprendre la réactivité en solution des composés testés. Ces tests ont été utilisés principalement pour des dépôts métalliques. Ainsi, ces études permettent de donner une idée du comportement des composés testés et leurs potentiels en réacteur ALD.

4.1.2.2 Chimie de coordination du gallium avec des ligands soufrés

Les études approfondies de chimie de coordination de complexes de gallium avec des dérivés soufrés permettent d'orienter les synthèses de précurseurs ALD utilisant les propriétés spécifiques des ligands. Il est possible d'apprendre de ces études notamment pour la formation de liaisons Ga–S.

Hoffmann *et al.*¹⁷⁹ a décrit dès 1983 la réactivité des halogénures de gallium avec des dérivés soufrés silylés. Suivant le nombre d'équivalents ajouté, il est possible de substituer tous les halogènes du métal gallium par des ligands thiols –SR (Figure 4-11).

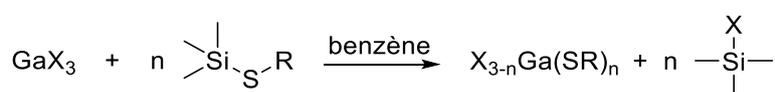


Figure 4-11: Réactions de substitutions sur des halogénures de gallium par des dérivés soufrés silylés ($n = 1, 2$ ou 3 ; $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I et $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$)

Le triphényl gallium réagit avec des alkyle ou arylthiols pour former des complexes trialkyles ou triarylthiols gallium en fonction du nombre d'équivalent ajouté (Figure 4-12).¹⁸⁰

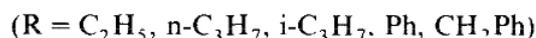
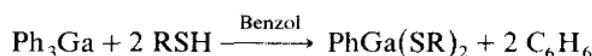


Figure 4-12: Formation de complexes alkyle et arylthiole de gallium (reproduction de la publication de Hofmann et al.¹⁸⁰)

Maelia et al.¹⁸¹ s'est intéressé à la coordination du soufre au gallium car cette dernière est similaire à celle du fer et permettrait de mieux comprendre la coordination des protéines Fe(III)-S²⁻-RS⁻. Des complexes anioniques monomériques [Ga(SR)₄]⁻ et dimériques [Ga₂S₂(SPh)₄]²⁻ ont été synthétisés par réaction des complexes GaCl₃ ou [GaCl₄]⁻ avec des complexes aryl/alkylthiol de lithium (Figure 4-13). Les complexes adoptent une géométrie tétragonale avec des longueurs de liaison moyennes Ga-S de 2,26 Å

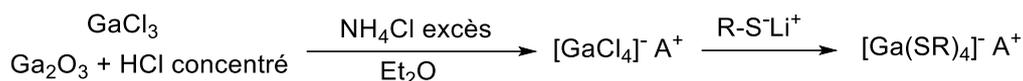


Figure 4-13: Schéma de synthèse des complexes thiolates anioniques de gallium (A = Et₄N, iPr₄N, Et₃NCH₂Ph, Ph₄P)

Suh et al.¹⁸² a tenté de développer de nouveaux précurseurs CVD de sulfure de gallium. Le thiol tBuSH réagit avec le dimère [Ga(NMe₂)₃]₂ pour former une espèce monomérique tandis que le monomère encombré Ga(NiPr₂)₃ donne un sel. Ce dernier est capable de perdre des ligands amine et thiol pour former un dimère après chauffage. Les structures cristallographiques des complexes Ga(SR)₃ sont des dimères. Le complexe Ga(StBu)₃(HNMe₂) possède une géométrie pyramidale trigonale et est presque plan (∑(S-Ga-S) = 348°) tandis que le sel [iPr₂NH₂][Ga(SiPr)₄] possède une géométrie tétragonale déformée. Enfin, les longueurs de liaisons Ga-S sont comprises entre 2,21 et 2,28 Å. En variant les substituants alkyles des précurseurs de synthèses de gallium et de soufre, six complexes ont ainsi pu être synthétisés. A notre connaissance, aucun dépôt n'a été réalisé avec ces complexes de gallium soufrés. (Figure 4-14).

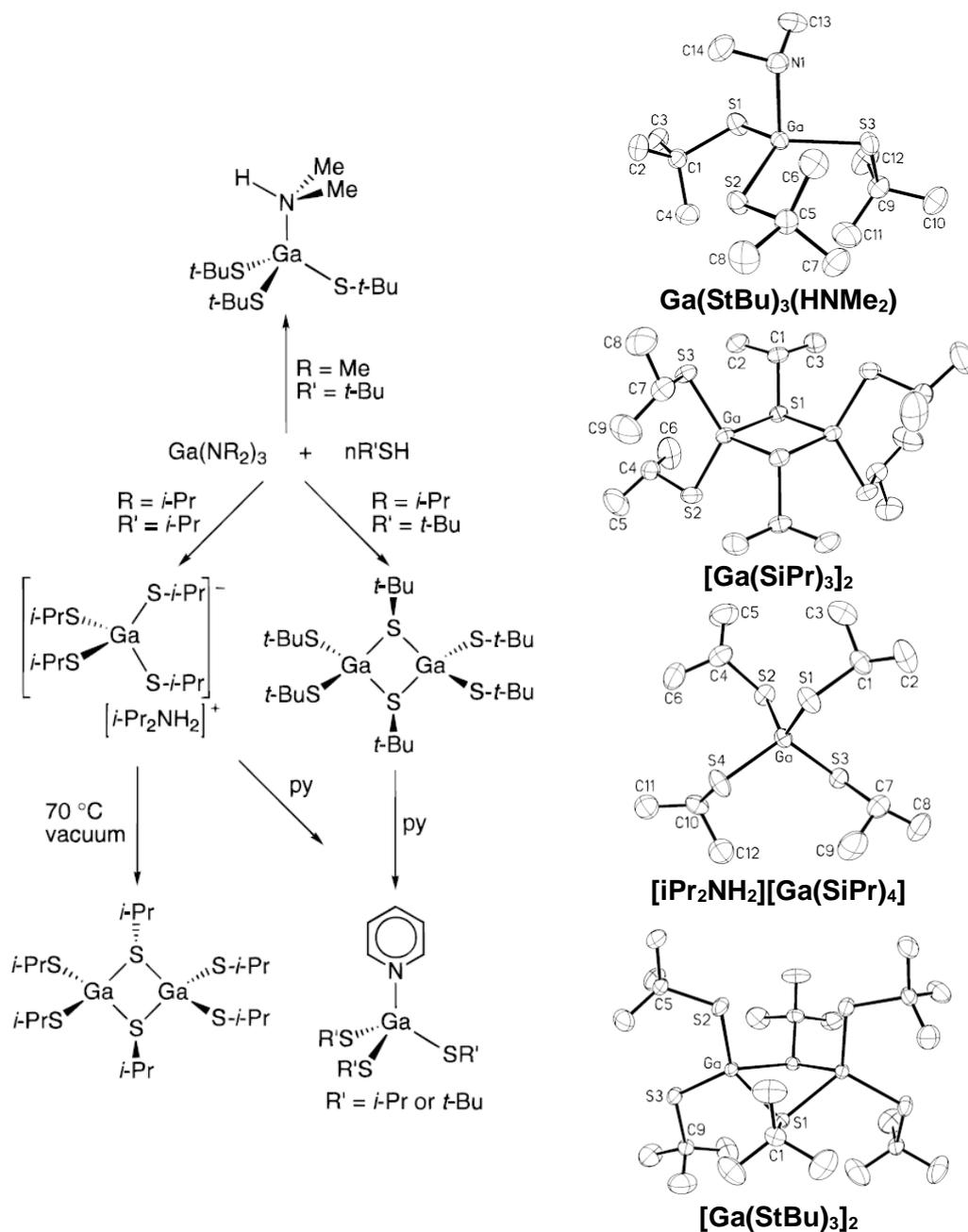


Figure 4-14: Différentes voies réactionnelles à partir de complexes amido de gallium en présence de thiol et quelques-unes des structures cristallographiques obtenues (reproduction de la publication de Suh et al.¹⁸²)

4.1.3 Conclusion sur le pre-screening de précurseurs ALD

Le pre-screening de précurseur ALD s'intéressant non seulement à leurs propriétés thermiques (volatilité et stabilité thermique) mais également à leurs réactivités, est novateur.

Il existe des techniques *in situ* pour analyser un dépôt ALD, de sa croissance à la composition du film. Quelques groupes ont créé des systèmes externes pour reproduire des conditions ALD. Ces techniques sont principalement utilisées pour des études mécanistiques.^{95,170} De même pour les études computationnelles, ces dernières, combinées à des données expérimentales, tentent d'expliquer les réactions au sein d'un procédé ALD et non les réactivités associées aux précurseurs ALD.¹⁷²

Une nouvelle méthode consiste à observer la réactivité en solution de certains composés. Ainsi, des corrélations entre réaction en solution et en réacteur ALD existent.¹⁷⁷ L'évaluation de la réactivité d'un complexe organométallique par des réactions en solution est un guide complet, riche de la chimie de coordination associée à l'élément testé, permettant d'orienter les recherches ultérieures et nécessaire en ALD.¹⁸³

4.2 Réactivité des complexes amidinates de gallium et de quelques précurseurs ALD face à des dérivés soufrés

La volatilité et la stabilité thermique de la série de complexes amidinates de gallium ont été discutées dans le chapitre précédent. Parmi les trois critères les plus importants que doit posséder un précurseur ALD, la réactivité en réacteur ALD n'a pas encore été évaluée.

Afin de d'explorer cette dernière, quatre complexes amidinates de gallium synthétisés ainsi que des complexes dont la réactivité en ALD avec le sulfure de dihydrogène est connue, ont été mis en présence de dérivés soufrés afin d'évaluer leurs réactivités en dépôt ALD notamment par suivi RMN ^1H .

4.2.1 Méthodologie

4.2.1.1 Choix des dérivés soufrés

La plupart des procédés sulfurés ALD utilisent du sulfure de dihydrogène (H_2S) de par sa volatilité et réactivité envers les complexes métalliques. Néanmoins, H_2S est un gaz inflammable, corrosif et toxique et il est difficile de l'utiliser pour des tests de réactivité en solution.²⁹

Les composés éthane-1,2-dithiol (EDT) et di-tert-butyle disulfide (TBDS) utilisés en ALD (1.1.3.4.2.3), possèdent deux soufres impliquant que plusieurs modes de coordination sont possibles. Le composé EDT est également particulièrement toxique.

Deux dérivés soufrés ont ainsi été sélectionnés pour des tests en solution (Figure 4-15). L'hexaméthylidisilathiane (HMDST) est un composé organique ramifié tandis que le butanethiol possède une chaîne linéaire et un hydrogène relativement labile ($\text{pK}_a = 10,8$). Ces deux composés organiques sont des liquides inflammables et toxiques mais restent plus facilement manipulables et moins dangereux que H_2S .



Figure 4-15: Dérivés soufrés sélectionnés: HMDST et nBuSH

4.2.1.2 Complexes choisis pour l'étude de réactivité aux dérivés soufrés

Parmi les complexes amidinates synthétisés, quatre ont été sélectionnés : les complexes **L1GaCl₂**, **L1GaMe₂**, **L₂GaMe** et **L₃GaMe**. Chaque complexe type (**LXGaCl₂**, **LXGaMe₂** et **LX₂GaMe**) a préalablement été analysé par ATG/DSC et montré des propriétés thermiques adaptés en tant que précurseur ALD. Les différences structurales (différents ligands, nombre de ligands amidinates coordonnés, ...) devraient avoir des effets lors des réactions avec les dérivés soufrés.

Parmi les complexes commerciaux dont la réactivité avec H₂S est connue, des complexes amido, acétylacétonate (acac) ou encore chlorés de gallium (GaCl₃, [Ga(NMe₂)₃]₂, Ga(acac)₃), d'indium (In(acac)₃) et de cuivre (Cu(acac)₂) ont été sélectionnés. Aucune croissance ALD n'a été observée avec le complexe Ga(acac)₃ et H₂S. A l'inverse, les complexes de cuivre Cu(acac)₂ et d'indium In(acac)₃ ont déjà été utilisés comme précurseur ALD avec H₂S comme co-réactif pour produire des films soufrés.^{13,184} Le dimère [Ga(NMe₂)₃]₂ a été utilisé comme précurseur ALD avec H₂S pour déposer un film de sulfure de gallium.¹⁰ Enfin il est intéressant d'étudier la réactivité du complexe GaCl₃ notamment utilisé pour déposer du nitrure de gallium par ALD dans des conditions dures (Tableau 4-1).^{50,179}

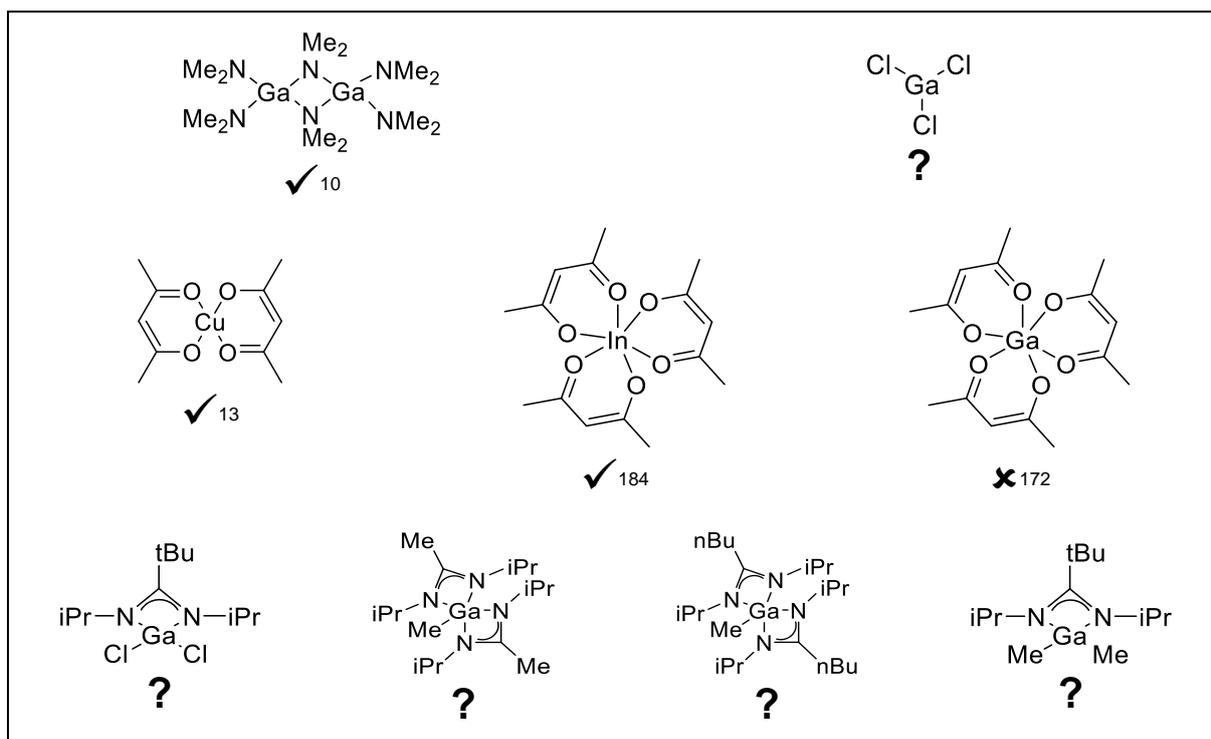


Tableau 4-1: Complexes sélectionnés pour l'étude de réactivités aux dérivés soufrés et leur utilisation ou non en dépôt ALD avec H₂S

4.2.1.3 Développement de nouveaux protocoles de tests de réactivité aux dérivés soufrés

Deux protocoles ont été élaborés pour évaluer la réactivité des complexes désirés avec les dérivés soufrés sélectionnés. En variant le nombre d'équivalents et la température, la chimie de coordination associée a été étudiée par RMN ¹H/¹³C (Tableau 4-2).

Des tests en tube de Young ont été réalisés avec HMDST et permettent un suivi RMN ¹H sur des quantités infimes. Cette méthode permet d'obtenir des résultats à moindre coût et de suivre les transformations chimiques.

Les réactions avec le butanethiol sont réalisées sur quelques millimoles et permettent d'isoler les produits non-volatiles et de les purifier.

D'un point de vue logistique, l'utilisation de tubes de Young permet de lancer des batteries de tests contrairement aux expériences en Schlenk nécessitant des traitements post-réactionnels. Cependant, ces méthodes sont complémentaires et possèdent des attraits propres ; par exemples, la compréhension de mécanismes réactionnels (tube de Young) ou la purification des produits désirés (Schlenk). Il a été décidé arbitrairement de tester HMDST en tube de Young et nBuSH, en Schlenk.

Tube de Young	Schlenk
Echelle = $\sim 10^{-2}$ mmol	Echelle = $\sim 10^{-1}$ mmol
Milieu réactionnel non-perturbé Suivi RMN ^1H possible Identification des intermédiaires/sous-produits	Produits isolables Purification possible

Tableau 4-2: Différences entre les protocoles en tube de Young et en Schlenk

4.2.2 Résultats

4.2.2.1 Les complexes de galliums GaCl_3 et $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$

4.2.2.1.1 Réactivité entre $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ et HMDST

Le dimère $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ semble réagir en présence de HMDST et former des liaisons Ga-S par substitution des ligands amido.

L'espèce $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ se forme quel que soit le nombre d'équivalent après chauffage à 70 °C. Les pics caractéristiques de ce dernier se situent à $\delta = 0,01$ et $\delta = 2,42$ ppm avec un rapport de 1,5 entre eux. L'analyse RMN ^1H du produit commercial chez Sigma Aldrich donne deux singulets à $\delta = 0,04$ et $\delta = 2,45$ ppm dans le CDCl_3 .

Pour $x = 6$ le dimère se dissocie intégralement en solution et semble former le complexe monomérique $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ga}$ après des substitutions nucléophiles des ligands amido par des ligands $-\text{SSiMe}_3$. Le déplacement chimique correspondant à l'espèce tri-substituée $\text{Ga}(\text{SSiMe}_3)_3$ est confondu avec celui du réactif HMDST ($\delta = 0,33$ ppm). Un potentiel précurseur de gallium pour la synthèse de matériaux sulfurés, $\text{DMPyr}^+[\text{Ga}(\text{SSiMe}_3)_4]^-$ (DMPyr = diméthylpyrrolidinium) possède un signal à $\delta = 0,33$ ppm dans le THF-d8 pour les ligands SSiMe_3 .¹⁸⁵ Pour $x = 1$ ou 2, le complexe tri-silylthiolate de gallium n'est pas le seul produit formé. En effet, des pics dans la zone $\delta > 2,42$ ppm sont toujours présents appartenant à des ligands amido coordonnés au centre métallique gallium (Figure 4-16). La même réaction se produit dans les solvants THF et toluène bien que ce soit plus rapide dans le THF-d8

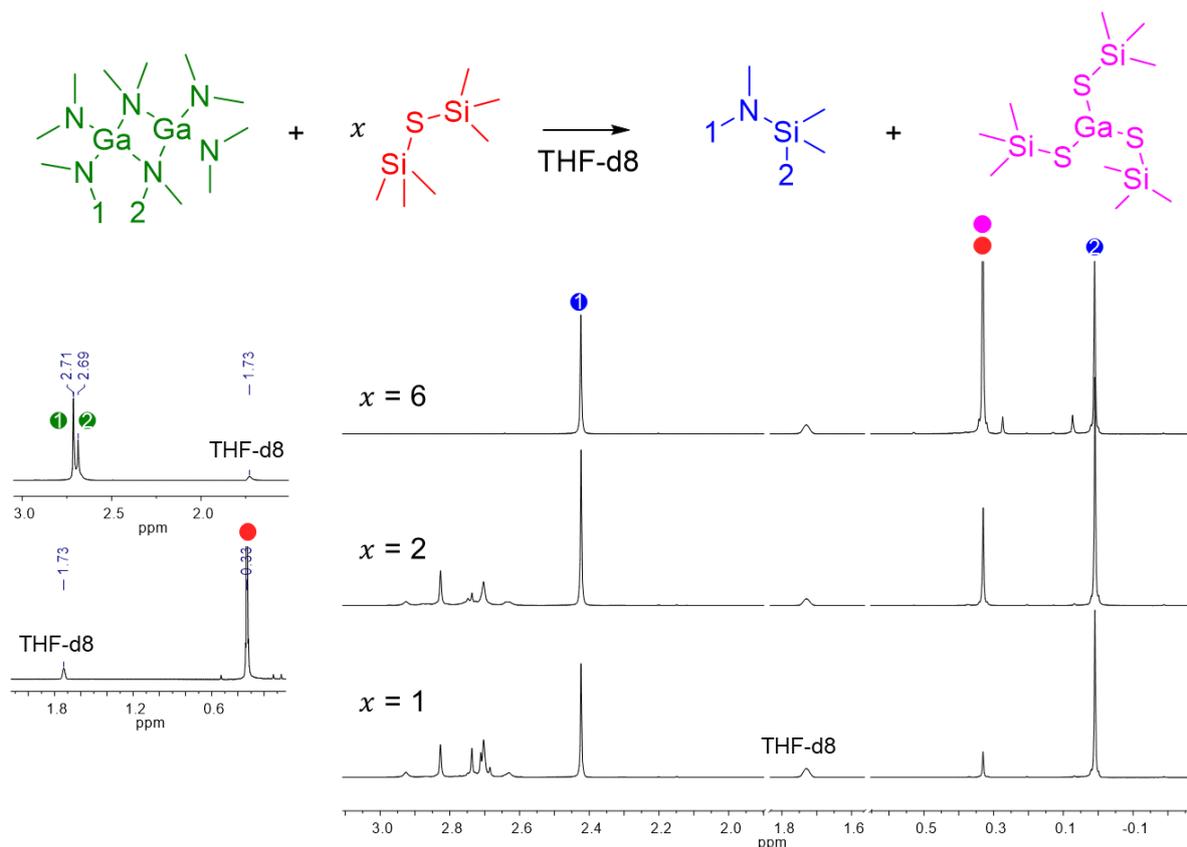


Figure 4-16: Spectres RMN ^1H des réactions en tube de Young entre le complexe $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ et x équivalents HMDST dans le THF-d8 (miniatures des spectres RMN ^1H des réactifs)

4.2.2.1.2 Réactivité entre $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ et nBuSH

Le dimère semble réagir en présence le butanethiol et former des liaisons Ga-S dans les solvants testés par substitution des ligands amido.

A l'inverse des réactions avec HMDST, il semblerait que des ligands amido soient toujours présents après réaction avec le butanethiol par la présence de pics dans la zone $2,4 < \delta < 2,9$ ppm. Le ligand butanethiolate se distingue du thiol, par l'échange d'un motif quadruplet à $\delta = 2,48$ ppm, par un triplet pour $-\text{CH}_2-$ en α du S. Le butanethiol semble également substituer les ligands amido comme le composé HMDST.

Lors de l'ajout de 6 équivalents de butanethiol, la zone des protons amino zone 2,4 δ <math>< 2,9</math> ppm est davantage définie. La présence d'un doublet $\delta = 2,51$ ppm pourraient correspondre à une amine secondaire -NHMe_2 coordonnée au gallium, avec une constante de couplage $^2J_{\text{H-H}} = 5,6$ Hz tandis que le singulet à $\delta = 2,64$ ppm serait un ligand amido (Figure 4-17). Deux produits semblent ainsi se former de par le dédoublement de certains motifs (notamment les triplets) : le produit majoritaire serait $(\text{nBuS})_2\text{GaNMe}_2$ et le produit secondaire, le complexe $(\text{nBuS})_3\text{Ga}(\text{NHMe}_2)$.

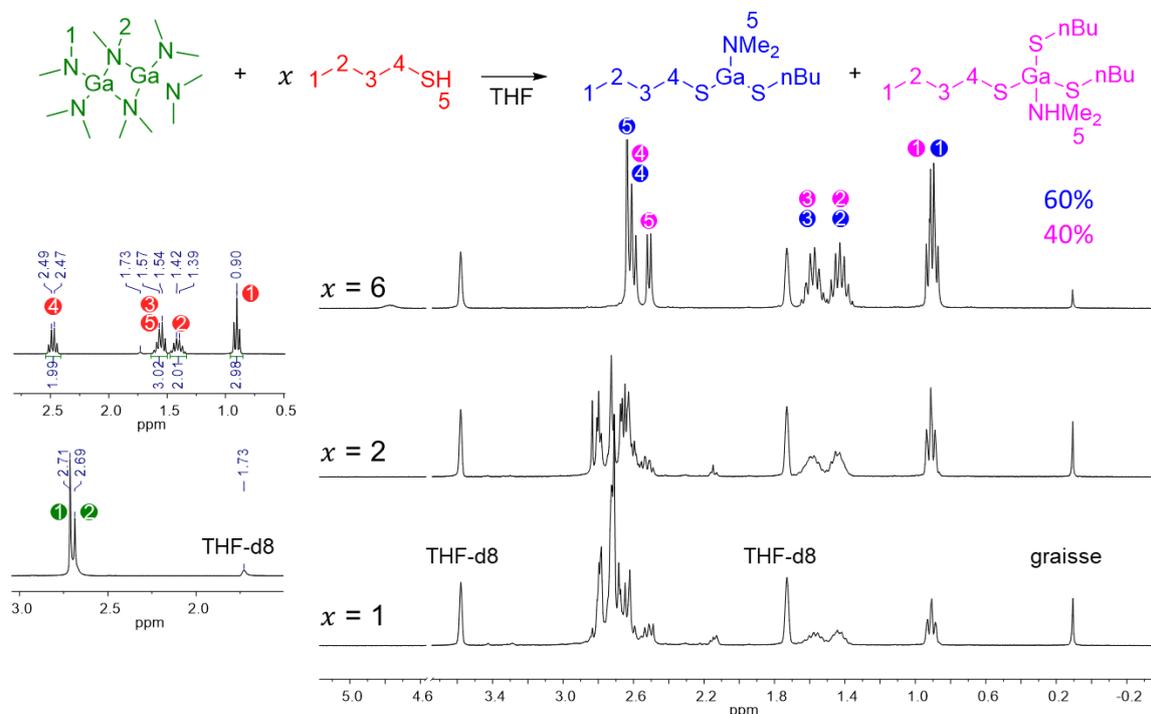


Figure 4-17: Comparaisons des spectres RMN ^1H après évaporation entre le complexe $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ et x équivalents de nBuSH (miniatures des spectres RMN ^1H des réactifs)

L'utilisation de toluène comme solvant de réaction conduit à la formation d'un produit unique caractérisé entre autres par un doublet à $\delta = 1,89$ ppm permettant d'identifier $(n\text{BuS})_3\text{Ga}(\text{NHMe}_2)$ (Figure 4-18).

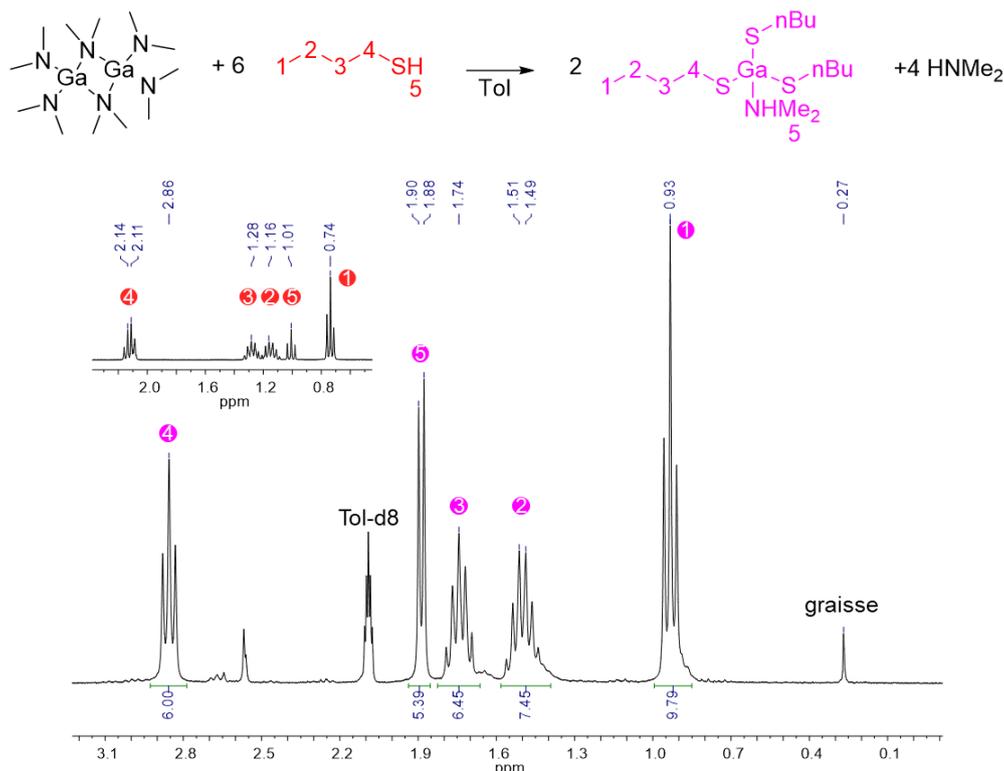


Figure 4-18: Effet de solvant - spectre RMN ^1H après évaporation entre le complexe $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ et 6 équivalents $n\text{BuSH}$ (miniature du spectre RMN ^1H de $n\text{BuSH}$)

Ces résultats coïncident avec la littérature sur la chimie de coordination de ce complexe avec les dérivés soufrés présenté précédemment.¹⁸²

4.2.2.1.3 Réactivité entre GaCl_3 et HMDST

Le trichlorure de gallium semble réagir avec HMDST avec la formation de liaison Ga–S par substitution des ligands chlorures, uniquement dans le toluène.

Dans le THF-d8, HMDST semble d'abord réagir GaCl_3 avec l'apparition du pic à $\delta = 0,42$ ppm correspondant à TMSCl . Cependant, une réaction compétitive semble avoir lieu avec le THF dans des conditions normales de pression et de température. La disparition du singulet à $\delta = 0,33$ ppm et l'apparition du singulet à $\delta = 0,07$ ppm suggèrent la formation d'un fragment $-\text{OSiMe}_3$ et donc la transformation du réactif HMDST en son homologue oxygéné HMDSO. Un fragment du type Ga–SSiMe₃ aurait un déplacement chimique dans la zone $0,25 < \delta < 0,35$ ppm (Figure 4-19).

A l'inverse, dans le toluène, la formation de TMSiCl semble indiquer la substitution des ligands Cl⁻ par les ligands silylthiolates –SSiMe₃. La faible solubilité de TMSiCl (précipité) ainsi formé dans le toluène semble faciliter la réaction.

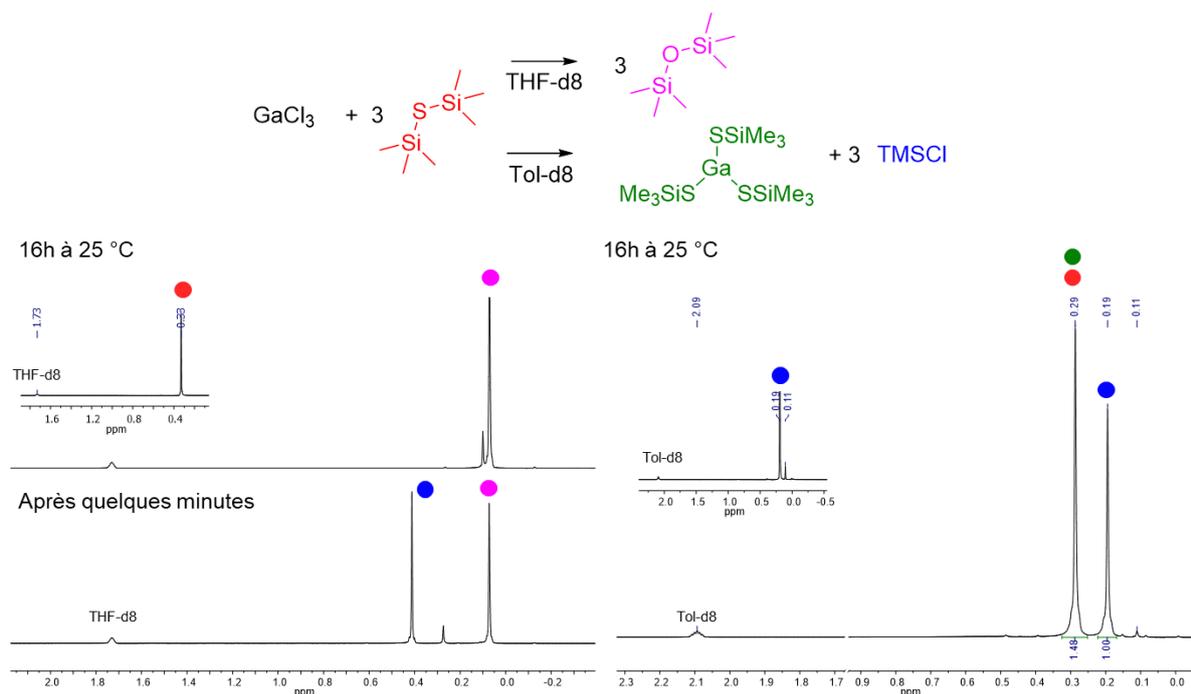


Figure 4-19: Effet de solvant – Comparaison des spectres RMN ¹H des réactions en tube de Young entre le complexe GaCl₃ et HMDST (miniatures des spectres RMN ¹H de HMDST et TMSiCl)

4.2.2.1.4 Réactivité entre GaCl₃ et nBuSH

Aucune réaction n'est observée dans le THF alors que dans le toluène, le trichlorure de gallium semble réagir avec le butanethiol avec la formation de liaison Ga–S par la substitution des ligands chlorures par des ligands thiolates et la formation d'un complexe tri-thiolates de gallium (Figure 4-20).

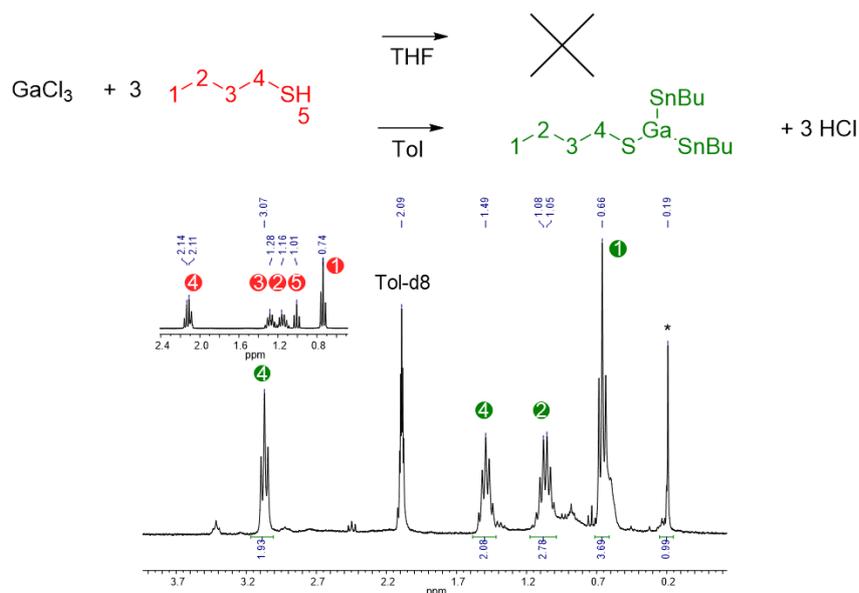


Figure 4-20: Effet de solvant – spectres RMN ¹H après évaporation des réactions entre le complexe GaCl₃ et nBuSH (le pic surmonté d'un astérisque est non-identifié, miniature du spectre RMN ¹H de nBuSH)

4.2.2.2 Les complexes acétylacétonates

4.2.2.2.1 Réactivité entre le complexe $\text{Ga}(\text{acac})_3$ et les dérivés sulfurés

Aucune réaction est observée entre le $\text{Ga}(\text{acac})_3$ et $n\text{BuSH}$ aussi bien dans le THF que dans le toluène ou après chauffage.

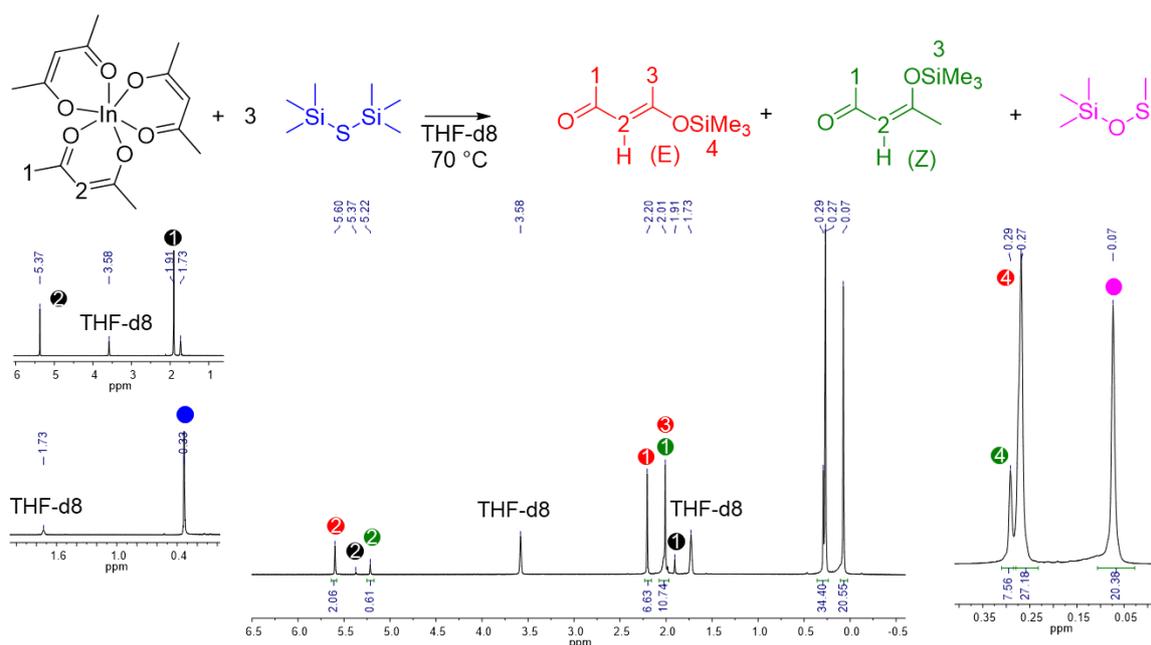
Dans le cas de HMDST, aucune réaction n'est observée dans le toluène. Cependant dans le THF- d_8 , le déplacement chimique correspondant à HMDST se scinde en deux singulets à $\delta = 0,07$ et $\delta = 0,27$ ppm avec un ratio de 1,5 entre les deux. La stabilité thermique du composé HMDST ayant été testé préalablement, le singulet à $\delta = 0,07$ ppm pourrait correspondre à un fragment $-\text{OSiMe}_3$. Cela impliquerait une réaction entre HMDST et le solvant deutéré THF- d_8 en présence du complexe $\text{Ga}(\text{acac})_3$ comme observé précédemment avec le complexe GaCl_3 .

4.2.2.2.2 Réactivité entre le complexe $\text{In}(\text{acac})_3$ et les dérivés sulfurés

4.2.2.2.2.1 Avec HMDST

Dans le cas du complexe $\text{In}(\text{acac})_3$, la perte des ligands acétylacétonates est observée en présence du composé HMDST avec les deux solvants testés.

Le complexe $\text{Ph}_4\text{P}^+[\text{In}(\text{SSiMe}_3)_4]^-$ synthétisé dans le cadre du développement de nouveaux précurseurs pour des matériaux sulfurés, possède un déplacement chimique de $\delta = 0,28$ ppm dans le THF- d_8 .¹⁸⁵ L'apparition de plusieurs singulets dans la zone correspondants aux ligands acétylacétonates du complexe de départ $\text{In}(\text{acac})_3$, suggèrent une réaction entre HMDST et ces ligands (Figure 4-21).



L'attaque nucléophile de HMDST par le soufre sur le complexe $\text{In}(\text{acac})_3$ conduit à la formation des isomères (E) et (Z) avec un ratio (E)/(Z) de 3:1. (Figure 4-22).

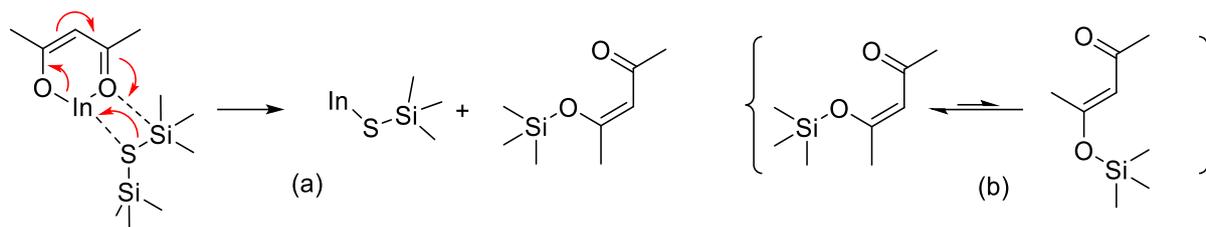


Figure 4-22: Réactivité de l'indium face au soufre
(a) Mécanisme réactionnel entre In-acac et HMDST (b) Stéréo-isomères (Z) et (E)

La réaction dans le toluène conduit à la formation des mêmes espèces. En chauffant plusieurs jours à 100 °C, HMDSO devient le produit majoritaire de la réaction.

4.2.2.2.2 Avec nBuSH

Une très faible réactivité est observée entre le butanethiol et le complexe $\text{In}(\text{acac})_3$ avec les deux solvants testés. De faibles signaux sont enregistrés par RMN ^1H indiquant qu'une infime partie de nBuSH se serait coordonnée à l'indium. Néanmoins, dans les conditions d'expérience (16 h à 25 °C), cette réaction est très défavorisée.

4.2.2.2.3 Réactivité entre le complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et les dérivés soufrés

4.2.2.2.3.1 Avec HMDST

Les complexes $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en présence de HMDST conduit à des produits similaires à ceux observés en présence du complexe $\text{In}(\text{acac})_3$. Le complexe de cuivre $\text{Cu}(\text{acac})_2$ semble avoir réagi sans former des liaisons Cu-S .

Le complexe de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ étant paramagnétique, seul un pic large à $\delta = 0,33$ ppm est enregistré par RMN ^1H après introduction, correspondant principalement à HMDST. Après chauffage, des singulets fins apparaissent correspondant aux mêmes produits identifiés précédemment (4.2.2.2.1) (Figure 4-23).

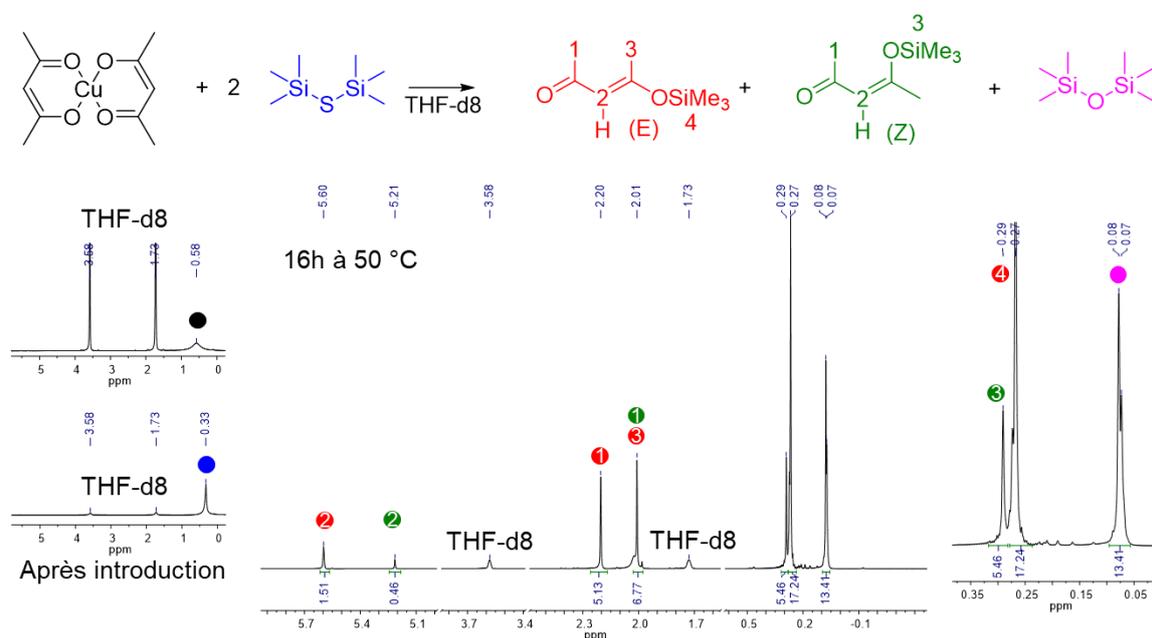


Figure 4-23: Spectre RMN ^1H en tube de Young de la réaction entre le complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et HMDST (miniatures des spectres RMN ^1H de HMDST et après introduction des réactifs à gauche et zoom du spectre de la réaction à droite)

La réaction dans le toluène conduit à la formation des mêmes espèces issues des ligands acétylacétonates du complexe de cuivre de départ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et HMDST.

4.2.2.2.3.2 Avec $n\text{BuSH}$

Tout comme le complexe $\text{In}(\text{acac})_3$, une très faible réactivité est observée entre le butanethiol et le complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Des pics pouvant correspondre à des ligands thiolates sont visibles.

4.2.2.3 Les complexes amidinates de gallium

4.2.2.3.1 Réactivité avec un complexe mono-amidinate chlorés de gallium

4.2.2.3.1.1 Avec HMDST

Le complexe L1GaCl_2 semble réagir dans un premier temps avec HMDST dans le THF-d8 avec l'apparition du pic caractéristique à $\delta = 0,42$ ppm correspondant à TMSCl .

Après chauffage, ce dernier disparaît et les pics correspondant au complexe **L1GaCl₂** sont toujours présents. L'apparition d'un singulet à $\delta = 0,07$ ppm et la disparition de celui à $\delta = 0,33$ ppm semblent correspondre à la transformation de HMDST en HMDSO dans le THF-d8 en présence du complexe amidinate chlorés de gallium (Figure 4-24).

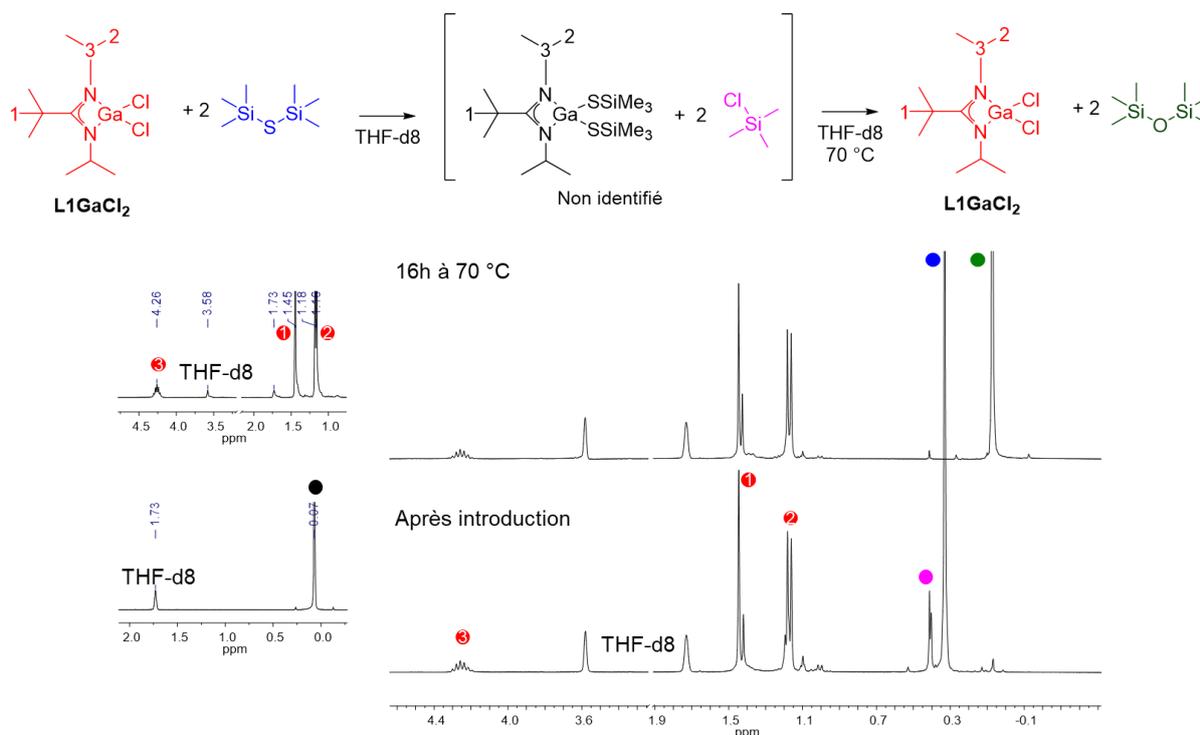


Figure 4-24: Spectre RMN ¹H en tube de Young de la réaction entre le complexe **L1GaCl₂** et HMDST (miniatures des spectres RMN ¹H de HMDST et **L1GaCl₂**)

Une réaction différente a lieu dans le toluène. Après chauffage, le pic correspondant au produit secondaire $\delta = 0,42$ ppm, le produit TMSCl est présent indiquant une substitution des ligands chlorures par des ligands soufrés. Le singulet à $\delta = 0,29$ ppm serait issu de la superposition de HMDST et des signaux correspondant à Ga–SSiMe₃ comme observée dans le THF-d8.

Les pics caractéristiques du ligand amidinate ont disparu et les nouveaux pics ne sont pas attribuables. Une potentielle perte de symétrie du ligand amidinate ou la formation d'un complexe amidinate mono-coordinée expliquerait la multiplication des pics observés (Figure 4-25).

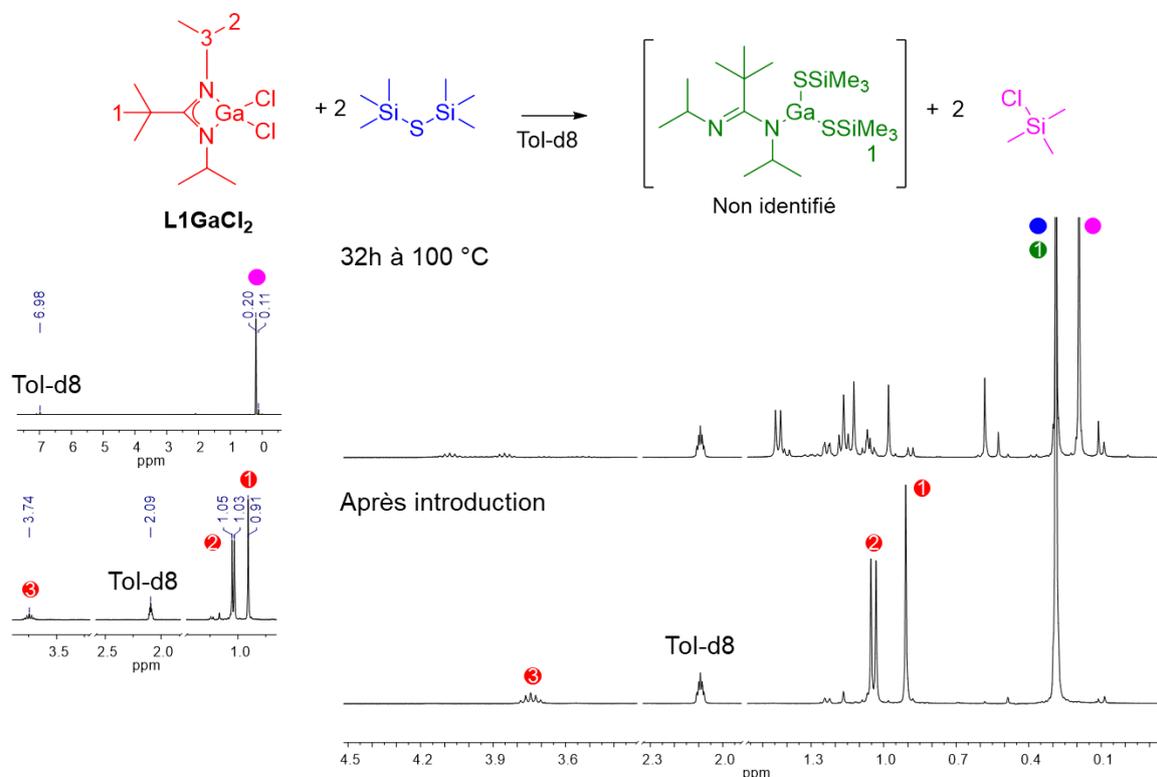


Figure 4-25: Effet de solvant - Spectre RMN ¹H en tube de Young de la réaction entre le complexe **L1GaCl₂** et HMDST (miniatures des spectres RMN ¹H de HMDST et **L1GaCl₂** à gauche)

4.2.2.3.1.2 Avec nBuSH

Le complexe **L1GaCl₂** réagit avec le butanethiol à température ambiante dans les deux solvants testés.

Une réaction de substitution des ligands chlorures semble se produire. L'apparition d'un triplet à $\delta = 2,59$ ppm correspondrait au groupement $-\text{CH}_2$ en α des ligands thiolates. Les déplacements chimiques des groupements iPr, tBu, $-\text{CH}_2$ en β et γ se situent dans la zone $1,30 < \delta < 1,70$ ppm. Les spectres RMN ¹³C permettent de valider la présence des ligands thiolates et amidinates par la présence des signaux des iPr (amidinate) et de ceux négatifs associés aux groupements $-\text{CH}_2$ (thiolate) visible en DEPT 135 (Figure 4-26).

4.2.2.3.2.2 Avec nBuSH

Le complexe **L1GaMe₂** semble réagir avec le butanethiol dans les deux solvants testés.

Les pics caractéristiques du ligand amidinate sont absents indiquant la potentielle création d'un fragment amidine volatile. Le triplet à $\delta = 2,58$ ppm correspond sans doute à un groupement $-\text{CH}_2$ en α d'un ligand thiolate coordonné au gallium. La présence d'un singulet à $\delta < 0$ ppm indique que des ligands méthyles sont toujours coordonnés au gallium. Les pics se situant sous le multiplet à $\delta = 1,41$ ppm sont non-identifiés (Figure 4-27).

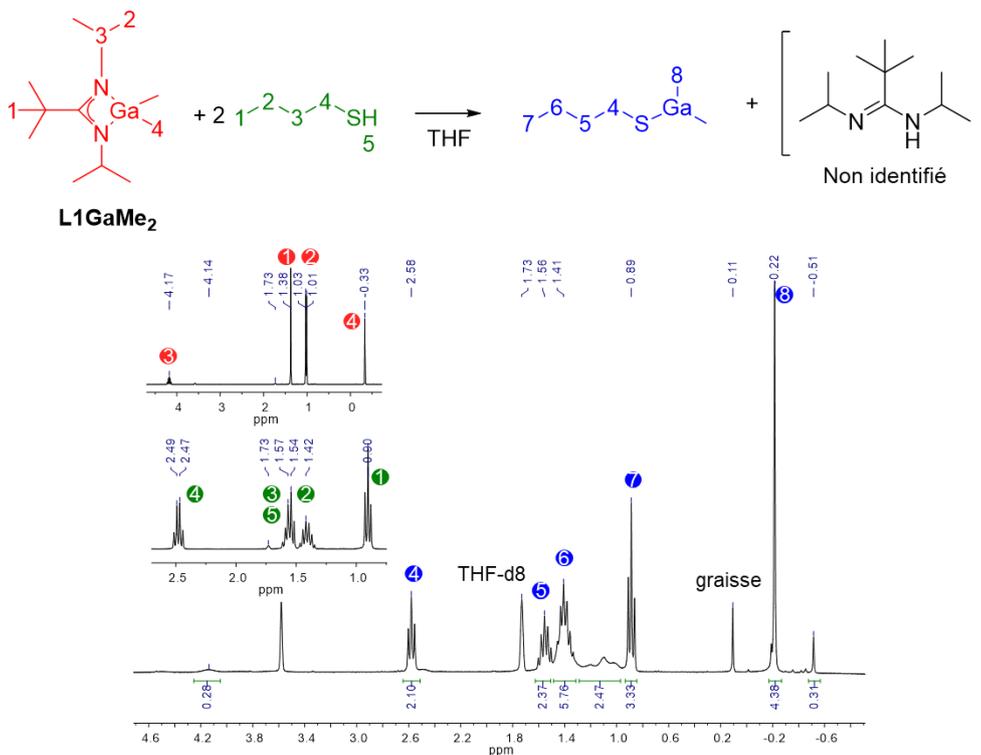


Figure 4-27: Spectres RMN ¹H après évaporation de la réaction entre **L1GaMe₂** et nBuSH (miniatures des spectres RMN ¹H de nBuSH et **L1GaMe₂**)

En comparant les spectre RMN ^{13}C des produits issus des réactions entre les complexes **L1GaCl₂**, **L1GaMe₂** et le butanethiol, il est possible de confirmer la présence ou non d'un ligand amidinate et l'ajout de ligands thiolates sur le complexe de gallium. En effet, le signal le plus intense à $\delta = 27,58$ ppm appartenant à l'amidinate, disparaît. Les mêmes déplacements chimiques sont enregistrés pour le ligand thiolate dans les deux complexes. Enfin, la présence du pic à $\delta < 0$ ppm semble confirmer la présence d'un méthyle dans la sphère de coordination après réaction du complexe **L1GaMe₂** et nBuSH (Figure 4-28).

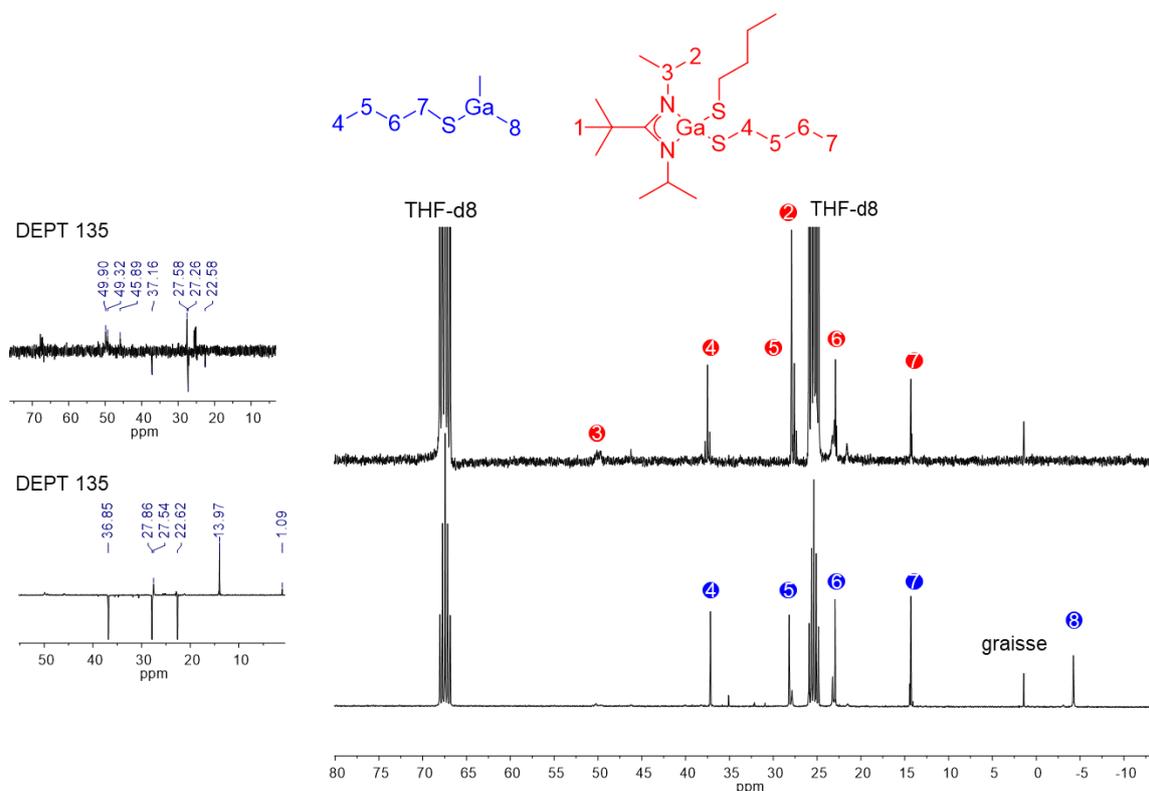


Figure 4-28: Comparaison des spectres RMN ^{13}C entre les complexes issus des réactions entre **L1GaCl₂** | nBuSH et **L1GaMe₂** | nBuSH

4.2.2.3.3 Réactivité avec un complexe bis-amidinate méthylié de gallium

4.2.2.3.3.1 Avec HMDST

Aucune réaction n'est observée en présence des complexes **L2₂GaMe** et **L3₂GaMe** dans les solvants respectifs THF-d8 et Tol-d8 même après chauffage pendant plusieurs jours. Dans la réaction dans le THF-d8, le pic correspondant au composé HMDST ne s'est pas dédoublé comme observé précédemment avec les complexes Ga(acac)₃ et GaCl₃.

4.2.2.3.3.2 Avec nBuSH

Le complexe **L3₂GaMe** semble réagir en présence de butanethiol dans les solvants testés. La présence de deux signatures de groupement butane différentes et celle de deux groupements isopropyles identiques, indiquent la présence d'un ligand amidinate et d'un ligand thiolate. Ce dernier semble ainsi avoir substitué un ligand amidinate par un ligand thiolate (Figure 4-29).

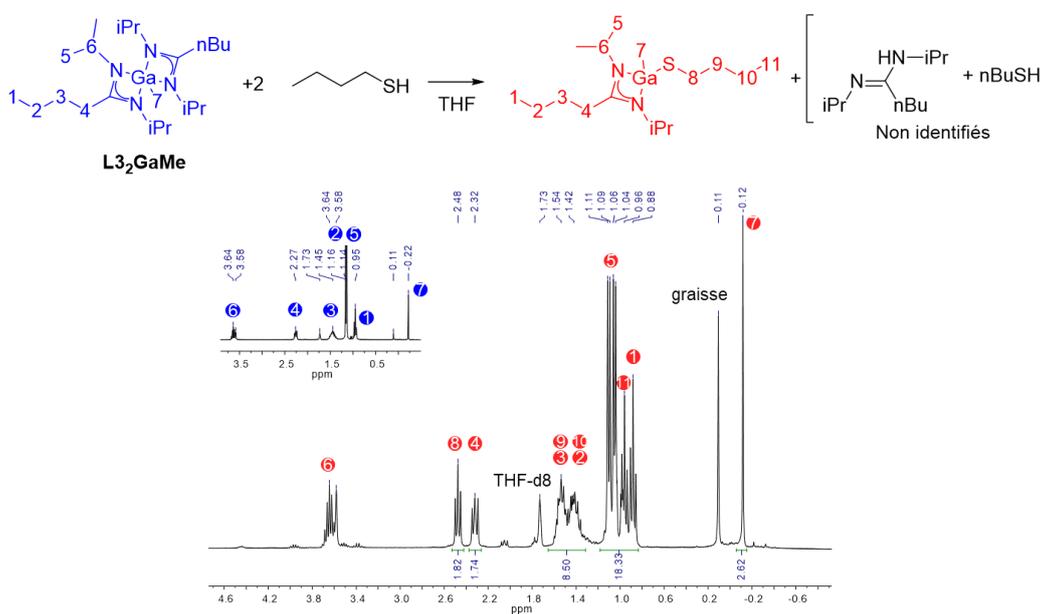


Figure 4-29: Spectre RMN ¹H après évaporation de la réaction entre le complexe **L3₂GaMe** et nBuSH (miniature du spectre RMN ¹H de **L3₂GaMe**)

Les spectres RMN ^{13}C semblent ainsi confirmer la présence des ligands amidinate, thiolate et méthyle (Figure 4-30).

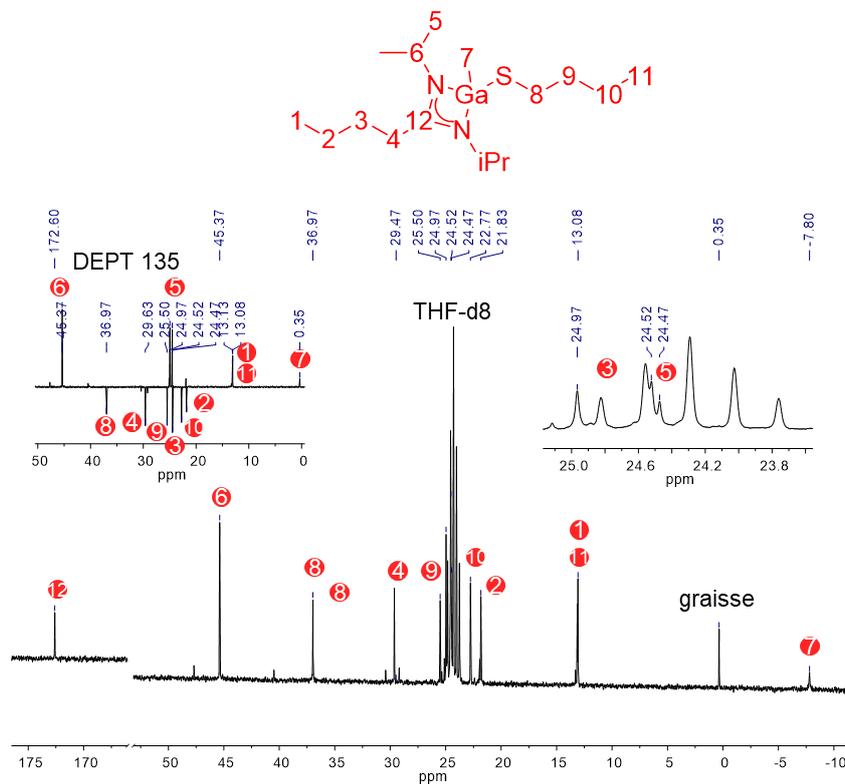


Figure 4-30: Spectre RMN ^{13}C après évaporation de la réaction entre L_3GaMe et $n\text{BuSH}$ (zoom du spectre de la réaction à droite)

4.2.3 Discussions et conclusions

Dans les conditions de réaction choisies, le butanethiol semble réagir avec davantage de complexe que HMDST. Dans le cas de HMDST, la présence de ligand chlorure permet la substitution nucléophile du soufre sur le métal notamment par la formation du TMSCl. L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3: Résultats obtenus entre les complexes sélectionnés et les dérivés soufrés (le symbole « ✓ » indique une réaction observée avec les dérivés soufrés et « ✗ », l'inverse).

	HMDST		nBuSH		H ₂ S (ALD)
	THF-d8	Tol-d8	THF	Tol	
GaCl ₃	✗	✓	✗	✓	?
[Ga(NMe ₂) ₃] ₂	✓	✓	✓	✓	✓
Ga(acac) ₃	✗	✗	✗	✗	✗
In(acac) ₃	✓	✓	✓	✓	✓
Cu(acac) ₂	✓	✓	✓	✓	✓
L1GaCl₂	✓	✓	✓	✓	?
L3₂GaMe	✗	✗	✓	✓	?
L1GaMe₂	✗	✗	✓	✓	?

Les complexes acétylacétonates de cuivre et d'indium ont réagi avec les deux sources soufrées pour former des espèces sans doute organiques tandis que le complexe Ga(acac)₃ n'a pas du tout réagi. Ces résultats coïncident avec les résultats en ALD avec H₂S.

Les nouveaux complexes développés ont montré deux réactivités. Le complexe **L1GaCl₂** a réagi par l'intermédiaire de ses ligands chlorures tout comme le complexe GaCl₃. Dans ce dernier cas, les réactions ont lieu seulement dans le toluène. Les complexes **L1GaMe₂** et **L3₂GaMe** semblent perdre leurs ligands amidinates respectifs **L1** et **L3** après réaction avec le butanethiol. C'est également le cas pour le dimère [Ga(NMe₂)₃]₂ dont des ligands amido sont remplacés par des ligands soufrés. Les complexes **L1GaMe₂** et **L3₂GaMe** n'ont pas réagi avec HMDST et permettent de les rendre potentiellement sélectif pour des réactions avec des dérivés soufrés.

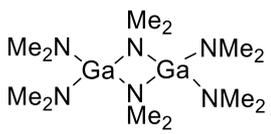
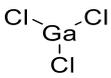
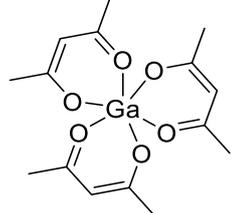
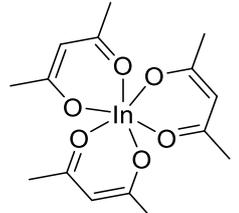
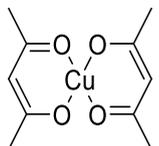
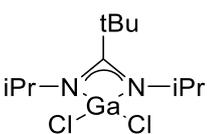
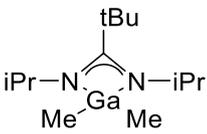
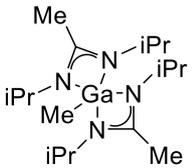
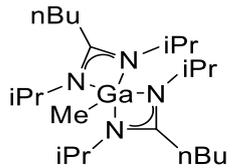
Les complexes sélectionnés ont réagi avec les dérivés soufrés choisis HMDST et nBuSH par substitution des ligands amido ([Ga(NMe₂)₃]₂), chlorures (**L1GaCl₂**, GaCl₃) et amidinate (**L1GaMe₂**, **L3₂GaMe**) ou encore par perte des ligands acétylacétonates [Cu(acac)₂ et In(acac)₃] (Figure 4-31).

Bien que les conditions de réaction soient éloignées de celles d'un procédé ALD, notamment avec l'utilisation d'un solvant et des conditions de température et de pression douces, la réactivité et les tendances observées par l'interprétation de spectres RMN ¹H et ¹³C, semblent correspondre à celles décrites pour les procédés ALD connus.

La méthode d'évaluation de la réactivité des complexes en solution semble ainsi valide. Les complexes amidinates de gallium, potentiels précurseurs ALD, ont montré de la réactivité et même de la sélectivité suivant les dérivés soufrés mis en présence.

Le ligand amidinate semble jouer plusieurs rôles : en plus d'améliorer la volatilité et la stabilité thermique du complexe, ce dernier a des effets sur sa réactivité et constitue un bon fragment volatil après réactions avec les dérivés soufrés testés.

Figure 4-31: Résumé illustré du chapitre X sur la réactivité des complexes de gallium avec des dérivés soufrés

Méthode d'évaluation en solution de complexes pour de potentiels dépôts sulfures par ALD			
	ALD MS _x	Essais en solution avec :	
		HMDST	nBuSH
	✓ ¹⁰	Substitution des ligands amido	Substitution des ligands amido
	?	Substitution des ligands chlorures	Substitution des ligands chlorures
	✗ ¹⁷²	Pas réactivité observée	Pas réactivité observée
	✓ ¹⁸⁴	Perte de ligands acétylacétonates	Très faible réactivité
	✓ ¹³	Perte de ligands acétylacétonates	Très faible réactivité
	?	Substitution des ligands chlorures	Substitution des ligands chlorures
	?	Pas de réactivité observée	Substitution du ligand amidinate
	?	Pas de réactivité observée	Substitution de ligand amidinate
			

Chapitre 5: Conclusion générale et perspectives

Rappel de la problématique

L'ALD est un outil de synthèse de nanomatériaux puissant permettant d'obtenir des films fins (< 100 nm) conformes et d'épaisseurs contrôlées. Cependant, il a été montré que de nombreux matériaux sont toujours inaccessibles, souffrant de contamination lors de la croissance du film ou nécessitant des conditions dures de dépôt/traitement et limitant ainsi l'essor de la technique. Cette dernière repose sur un procédé chimique en phase vapeur dont l'utilisation de précurseurs chimiques adaptés joue un rôle déterminant. Ces derniers sont la clé du succès de nouvelles dépositions par ALD. Le marché mondial des précurseurs ALD/CVD est de \$ 482,1 millions et les prévisions du marché estiment qu'il sera de \$ 761,1 millions d'ici 2028.⁸ Cependant, ils doivent répondre à des critères des plus exigeants (être suffisamment volatile, stable thermiquement et posséder une réactivité adaptée) et il a été montré que prédire leurs réactivités avant toute utilisation en réacteur ALD, est difficile.

La mise en place d'une méthodologie de pre-screening de la réactivité de composés métalliques et de ses propriétés thermiques, dans des conditions similaires à celles en réacteur ALD, permettrait d'accélérer l'accès à de nouveaux matériaux. Afin de le démontrer, de nouveaux précurseurs de gallium ont été synthétisés et étudiés en vue d'un dépôt de sulfure de gallium par ALD. Il a été montré que le semi-conducteur GaS_x combiné à d'autres éléments tels que des lanthanides, permet notamment de développer des nouvelles lentilles, de nouveaux amplificateurs optiques ou des capteurs.^{11,12} Ce matériau pur étant toujours non-accessible en ALD, constituerait une preuve de concept, participerait à l'effort de développements de nouveaux dispositifs optoélectroniques et corroborerait la vision de cette nouvelle méthode.

Spécificité de la démarche

La spécificité de cette démarche s'appuie sur la remise aux goûts du jour de synthèses de la fin du siècle dernier, pour un sujet de recherche actuel. La synthèse modulaire des complexes amidinates de gallium s'appuie sur les travaux de Dagorne *et al.*⁹⁴ publiés en 1999. Les premiers dépôts ALD utilisant les complexes triazénures découverts au 19^{ème} siècle, ont été publiés en 2021. Des complexes ciblés très similaires structurellement ont été synthétisés afin d'observer les effets sur les propriétés thermiques. Une méthodologie de tests en solution a été mise en place pour tenter de rapprocher la réactivité en solution de celles en surface et ainsi trouver les précurseurs les mieux adaptés au procédé ALD ciblé.

Nouvelle méthode appliquée au cas du sulfure de gallium

Afin de tenter de répondre aux objectifs, de la synthèse, des analyses TG/DSC et des études de réactivité ont été réalisées pour un matériau test, le GaS_x. Ce dernier a été déposé non-pur par le groupe de Meng à partir du dimère de gallium [Ga(NMe₂)₃]₂ et H₂S. La recherche de nouveaux précurseurs ALD de gallium a été axée autour de la synthèse de complexes de gallium possédant des ligands azotés.

Par l'intermédiaire de synthèses modulaires, de nombreux complexes de gallium possédant des ligands guanidates, amidinates ou triazénures ont été synthétisés et caractérisés par RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ et DRX. Chaque complexe a été purifié par sublimation ou distillation, permettant d'estimer leur volatilité et vérifier la stabilité thermique. Les analyses thermiques (ATG, DSC) des complexes amidinates de gallium ont confirmé les résultats précédents. Elles permettent d'accéder à leurs températures de vaporisation et d'identifier les différents événements thermiques associés à chaque complexe sous pressions atmosphérique et réduite. A partir des courbes DTG, un outil de caractérisation mathématique complémentaire a été développé pour qualifier le profil de perte de masse d'un composé testé en ATG/DSC. L'interpolation de cette courbe DTG permet d'accéder à l'équation régissant les phénomènes thermiques étudiés (fusion, vaporisation, sublimation, décomposition) et de les comparer entre eux. La réactivité en solution de complexes dont la réactivité avec H_2S en ALD est connue [$\text{In}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$, GaCl_3 , $\text{Ga}(\text{acac})_3$], et de complexes amidinates de gallium synthétisés, a été étudiée avec l'utilisation de dérivés soufrés choisis pour leurs différences structurales, impliquant des réactivités différentes. Une méthode d'investigation en tube de Young a été mise en place pour le suivi RMN et les faibles quantités engagées. Les modes de coordination des ligands amidinates sur le gallium et la réactivité des complexes associés en présence de dérivés soufrés, ont été ainsi étudiées.

Projet de recherche novateur

Le projet est novateur pour plusieurs raisons. La mise en place de synthèses modulaires pour les complexes synthétisés permettent le développement de famille de composés semblables avec une étape de purification permettant une pré-sélection avant les analyses thermiques. L'ensemble des caractérisations thermiques et structurales d'une famille de complexes de gallium synthétisés, permet une approche pour comprendre les impacts des éléments structurels, sur les propriétés thermiques. Pour les complexes amidinates de gallium, l'isomérisme et la symétrie, induites par les ligands amidinates, impactent les propriétés thermiques des complexes de gallium associés. Le pre-screening de potentiels précurseurs ALD par des réactions en solution est encore peu répandu.^{174,176} Forte des connaissances accumulées depuis presque deux siècles, la chimie organométallique permet une compréhension approfondie des réactivités des métaux investigués. Par le développement d'une méthode d'évaluation basée sur l'investigation des trois critères principaux d'un précurseur métallique ALD, un facteur de mérite inspiré des travaux du groupe de Barry,¹⁵⁸ a été étendu et appliqué aux complexes amidinates de gallium ici synthétisés. Ce nouveau facteur de mérite tient compte de manières pondérés, des paramètres essentiels.

Résultats essentiels

L'établissement de cette nouvelle méthode a permis de développer la chimie de coordination du gallium, moins étudiée que celles des autres éléments du groupe 13. Les complexes guanidates de gallium ne semblent pas adaptés en tant que précurseur ALD, ces derniers souffrant des problèmes de sélectivité lors de leurs synthèses ainsi que de décomposition quand ils sont chauffés à pression réduite. Les 26 complexes amidinates de gallium possèdent des propriétés thermiques remarquables notamment ceux possédant des ligands méthyles. Ils sont volatiles et semblent subir peu de décomposition. Ils semblent être de bon candidats comme précurseurs ALD. La synthèse du complexe triazénures de gallium s'inscrit dans le développement de ligands azotés diminuant la présence de carbone souvent responsable de la pollution du film en croissance. Le complexe est suffisamment volatile et stable thermiquement pour continuer la synthèse de ce type de ligand. Les analyses ATG/DSC sont indispensables avant toute utilisation en ALD tant ils apportent sur le comportement thermique des composés testés. Les complexes mono-amidinate de gallium méthylés ont été les plus volatiles et les moins sujet à de la décomposition dans les conditions d'analyses. Les études en solution sont très prometteuses d'après les premières observations faites sur les complexes examinés. Les précurseurs ALD $\text{In}(\text{acac})_3$ et $\text{Cu}(\text{acac})_2$ réactifs envers H_2S , ont réagi en solution contrairement à $\text{Ga}(\text{acac})_3$, non-réactif avec H_2S . Le ligand amidinate semble améliorer les propriétés thermiques du complexe et peut constituer un fragment volatile après réaction entre le complexe associé et un dérivé soufré. Continuer de tester des précurseurs ALD en solution avec des dérivés organiques bien choisis, permettrait de renforcer les corrélations existantes entre réaction en solution et en phase gazeuse.

La méthode d'évaluation de potentiels précurseurs ALD s'articulent autour de trois axes (Figure 5-1) :

- Synthétiser une famille de complexes.
Le design des ligands est essentiel pour modifier les propriétés d'un métal et influencer celles du futur précurseur ALD. Une étude poussée combinant des données expérimentales et calculées permet de commencer à restreindre les candidats possibles. Estimer leurs propriétés thermiques pendant la synthèse, lors de la purification, permet de continuer à rétrécir le champ de recherche
- Tester les propriétés thermiques par ATG/DSC de la famille synthétisée.
Ces analyses permettent de garder les meilleurs candidats.
- Etudier la réactivité des composés restants.
C'est le critère le plus difficile à évaluer et le moins étudié. Il a été montré que les techniques d'analyses *in situ* ou les systèmes externes n'étaient pas adaptés.

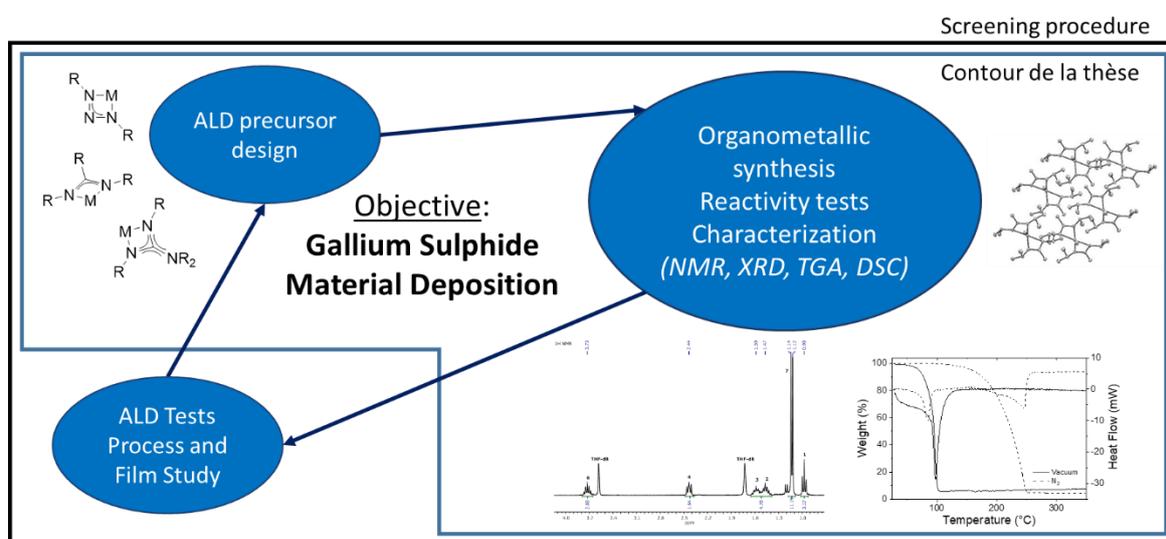


Figure 5-1: Schéma illustré de la méthode d'évaluation de potentiels précurseurs ALD

Perspectives

Une perspective à court terme serait une montée en échelle des synthèses des candidats les plus prometteurs. Ainsi, des premiers tests en réacteur ALD, le F-120 seraient réalisés et le succès d'une déposition à partir d'un complexe sélectionné constituerait la validation ultime de la méthodologie. De par sa conception, ce réacteur est idéal pour des tests ALD préliminaires. Tester avec H_2S comme co-réactif pourrait valider ou réfuter les premiers candidats sélectionnés en fonction de la nouvelle méthode et également comparer la réactivité observée en solution avec celle en ALD, des premiers complexes amidinates de gallium. En fonction des résultats en ALD, étendre la bibliothèque des complexes triazénures et amidinates de gallium permettrait de compléter la palette de précurseur ALD de gallium et renforcer la méthode. En parallèle, il faudra continuer les tests en solution afin de conforter l'idée de transposition entre pre-screening et déposition par ALD. Il serait intéressant d'adapter le facteur de mérite développé à d'autres complexes pressentis comme précurseur ALD. Enfin, une perspective à long terme serait d'appliquer la méthode d'évaluation à d'autre matériau non-accessible par ALD et permettrait de la généraliser.

Bibliographie

- (1) Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M. The Feynman Lectures on Physics; Vol. I. *Am. J. Phys.* **1965**, *33* (9), 750–752. <https://doi.org/10.1119/1.1972241>.
- (2) Kruis, F. E.; Fissan, H.; Peled, A. Synthesis of Nanoparticles in the Gas Phase for Electronic, Optical and Magnetic Applications—a Review. *J. Aerosol Sci.* **1998**, *29* (5), 511–535. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)10032-5](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)10032-5).
- (3) Statistical Review of World Energy <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (accessed 2021 -09 -17).
- (4) Best Research-Cell Efficiency Chart <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed 2021 -09 -16).
- (5) George, S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), 111–131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>.
- (6) Ltd, R. and M. Atomic Layer Deposition (ALD) - Global Market Trajectory & Analytics <https://www.researchandmarkets.com/reports/5302489/atomic-layer-deposition-ald-global-market> (accessed 2021 -09 -27).
- (7) SCHNEIDER, N.; DONSANTI, F. Atomic Layer Deposition (ALD) - Principes généraux, matériaux et applications <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/nanomateriaux-synthese-et-elaboration-42195210/atomic-layer-deposition-ald-re253/> (accessed 2020 -10 -14).
- (8) Ltd, R. and M. Global High-k And CVD ALD Metal Precursors Market Size, Share & Trends Analysis Report by Technology (Interconnect, Capacitors, Gates), by Region (North America, Europe, Asia Pacific, Middle East & Africa, Latin America), and Segment Forecasts, 2021-2028 <https://www.researchandmarkets.com/reports/4778240/global-high-k-and-cvd-ald-metal-precursors-market> (accessed 2021 -10 -03).
- (9) Database of ALD processes <https://www.atomiclimits.com/alddbatabase/> (accessed 2021 -09 -17).
- (10) Meng, X.; Libera, J. A.; Fister, T. T.; Zhou, H.; Hedlund, J. K.; Fenter, P.; Elam, J. W. Atomic Layer Deposition of Gallium Sulfide Films Using Hexakis(Dimethylamido)Digallium and Hydrogen Sulfide. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (2), 1029–1039. <https://doi.org/10.1021/cm4031057>.
- (11) Kityk, I. V.; Halyan, V. V.; Yuhymchuk, V. O.; Strelchuk, V. V.; Ivashchenko, I. A.; Zhydachevskyy, Ya.; Suchocki, A.; Olekseyuk, I. D.; Kevshyn, A. H.; Piasecki, M. NIR and Visible Luminescence Features of Erbium Doped Ga₂S₃–La₂S₃ Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2018**, *498*, 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.024>.
- (12) Morgan, S. P.; Furniss, D.; Seddon, A. B. Lanthanum-Fluoride Addition to Gallium-Lanthanum-Sulphide Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *203*, 135–142. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(96\)00344-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00344-4).
- (13) Schneider, N.; Frégnaux, M.; Bouttemy, M.; Donsanti, F.; Etcheberry, A.; Lincot, D. Gallium-Containing Sulfide Binary and Ternary Materials by Atomic Layer Deposition: Precursor Reactivities and Growth Fine Chemistries. *Mater. Today Chem.* **2018**, *10*, 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.08.006>.
- (14) Leskelä, M.; Ritala, M. Atomic Layer Deposition (ALD): From Precursors to Thin Film Structures. *Thin Solid Films* **2002**, *409* (1), 138–146. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7).
- (15) Kurek, A.; Gordon, P. G.; Karle, S.; Devi, A.; Barry, S. T. Recent Advances Using Guanidinate Ligands for Chemical Vapour Deposition (CVD) and Atomic Layer Deposition (ALD) Applications. *Aust. J. Chem.* **2014**, *67* (7), 989–996. <https://doi.org/10.1071/ch14172>.
- (16) Johnson, A. L.; Willcocks, A. M.; Richards, S. P. Synthesis and Structures of Group 11 Metal Triazenide Complexes: Ligand Supported Metallophilic Interactions. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (17), 8613–8622. <https://doi.org/10.1021/ic901051f>.

- (17) Koponen, S. E.; Gordon, P. G.; Barry, S. T. Principles of Precursor Design for Vapour Deposition Methods. *Polyhedron* **2016**, *108*, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.08.024>.
- (18) Whitehorne, T. J. J.; Coyle, J. P.; Mahmood, A.; Monillas, W. H.; Yap, G. P. A.; Barry, S. T. Group 11 Amidinates and Guanidates: Potential Precursors for Vapour Deposition. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (21), 3240–3247. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100262>.
- (19) Kunte, G. V.; Shivashankar, S. A.; Umarji, A. M. Thermogravimetric Evaluation of the Suitability of Precursors for MOCVD. *Meas. Sci. Technol.* **2008**, *19* (2), 025704. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/19/2/025704>.
- (20) Wasslen, Y. A.; Kurek, A.; Johnson, P. A.; Pigeon, T. C.; Monillas, W. H.; Yap, G. P. A.; Barry, S. T. Heteroleptic Iminopyrrolidates of Aluminium. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (38), 9046–9054. <https://doi.org/10.1039/C0DT00267D>.
- (21) Johnson, A. L.; Parish, J. D. Recent Developments in Molecular Precursors for Atomic Layer Deposition. In *Organometallic Chemistry*; Patmore, N. J., Elliott, P. I. P., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2018; Vol. 42, pp 1–53. <https://doi.org/10.1039/9781788010672-00001>.
- (22) *Atomic Layer Deposition for Semiconductors*; Hwang, C. S., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8054-9>.
- (23) Bernal Ramos, K.; Saly, M. J.; Chabal, Y. J. Precursor Design and Reaction Mechanisms for the Atomic Layer Deposition of Metal Films. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (23–24), 3271–3281. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.028>.
- (24) Knisley, T. J.; Kalutarage, L. C.; Winter, C. H. Precursors and Chemistry for the Atomic Layer Deposition of Metallic First Row Transition Metal Films. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (23–24), 3222–3231. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.019>.
- (25) Putkonen, M.; Niinistö, L. Organometallic Precursors for Atomic Layer Deposition. In *Precursor Chemistry of Advanced Materials*; Fischer, R. A., Ed.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2005; Vol. 9, pp 125–145. <https://doi.org/10.1007/b136145>.
- (26) Barry, S. T. Amidinates, Guanidates and Iminopyrrolidates: Understanding Precursor Thermolysis to Design a Better Ligand. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (23–24), 3192–3201. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.015>.
- (27) Daniele, S. Chimie des précurseurs pour le procédé ALD <https://www-techniques-ingenieur-fr.accesdistant.sorbonne-universite.fr/base-documentaire/innovation-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/chimie-des-precurseurs-pour-le-procedee-ald-re251/>.
- (28) Niinisto, J.; Blanquart, T.; Seppala, S.; Ritala, M.; Leskela, M. Heteroleptic Precursors for Atomic Layer Deposition. *ECS Trans.* **2014**, *64* (9), 221–232. <https://doi.org/10.1149/06409.0221ecst>.
- (29) Dasgupta, N. P.; Meng, X.; Elam, J. W.; Martinson, A. B. F. Atomic Layer Deposition of Metal Sulfide Materials. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (2), 341–348. <https://doi.org/10.1021/ar500360d>.
- (30) Li, H.; Zhao, R.; Zhu, J.; Guo, Z.; Xiong, W.; Wang, X. Organosulfur Precursor for Atomic Layer Deposition of High-Quality Metal Sulfide Films. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (20), 8885–8894. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02505>.
- (31) Zhang, T.; Wang, Y.; Xu, J.; Chen, L.; Zhu, H.; Sun, Q.; Ding, S.; Zhang, D. W. High Performance Few-Layer MoS₂ Transistor Arrays with Wafer Level Homogeneity Integrated by Atomic Layer Deposition. *2D Mater.* **2017**, *5* (1), 015028. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa9ea5>.
- (32) Groven, B.; Heyne, M.; Nalin Mehta, A.; Bender, H.; Nuytten, T.; Meersschaut, J.; Conard, T.; Verdonck, P.; Van Elshocht, S.; Vandervorst, W.; De Gendt, S.; Heyns, M.; Radu, I.; Caymax, M.; Delabie, A. Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Two-Dimensional WS₂ from WF₆, H₂ Plasma, and H₂S. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (7), 2927–2938. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05214>.

- (33) Liu, H.; Chen, L.; Zhu, H.; Sun, Q.-Q.; Ding, S.-J.; Zhou, P.; Zhang, D. W. Atomic Layer Deposited 2D MoS₂ Atomic Crystals: From Material to Circuit. *Nano Res.* **2020**, *13* (6), 1644–1650. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2787-8>.
- (34) Cadot, S.; Renault, O.; Frégnaux, M.; Rouchon, D.; Nolot, E.; Szeto, K.; Thieuleux, C.; Veyre, L.; Okuno, H.; Martin, F.; Quadrelli, E. A. A Novel 2-Step ALD Route to Ultra-Thin MoS₂ Films on SiO₂ through a Surface Organometallic Intermediate. *Nanoscale* **2017**, *9* (2), 538–546. <https://doi.org/10.1039/C6NR06021H>.
- (35) Comstock, D. J.; Elam, J. W. Atomic Layer Deposition of Ga₂O₃ Films Using Trimethylgallium and Ozone. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (21), 4011–4018. <https://doi.org/10.1021/cm300712x>.
- (36) Choi, D.; Chung, K.-B.; Park, J.-S. Low Temperature Ga₂O₃ Atomic Layer Deposition Using Gallium Tri-Isopropoxide and Water. *Thin Solid Films* **2013**, *546*, 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.066>.
- (37) Wheeler, V. D.; Nepal, N.; Boris, D. R.; Qadri, S. B.; Nyakiti, L. O.; Lang, A.; Koehler, A.; Foster, G.; Walton, S. G.; Eddy, C. R.; Meyer, D. J. Phase Control of Crystalline GaO₃ Films by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (3), 1140–1152. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03926>.
- (38) Shih, H.-Y.; Chu, F.-C.; Das, A.; Lee, C.-Y.; Chen, M.-J.; Lin, R.-M. Atomic Layer Deposition of Gallium Oxide Films as Gate Dielectrics in AlGaIn/GaN Metal–Oxide–Semiconductor High-Electron-Mobility Transistors. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11* (1), 235. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1448-z>.
- (39) Nishizawa, J.; Abe, H.; Kurabayashi, T. Molecular Layer Epitaxy. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132* (5), 1197. <https://doi.org/10.1149/1.2114058>.
- (40) Meguro, T.; Suzuki, T.; Ozaki, K.; Okano, Y.; Hirata, A.; Yamamoto, Y. SURFACE PROCESSES IN LASER-ATOMIC LAYER EPIITAXY (LASER-ALE) OF GaAs. 5.
- (41) Maa, B. Y.; Dapkus, P. D. Surface Reactions in the Atomic Layer Epitaxy of GaAs Using Monoethylarsine. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58* (16), 1762–1764. <https://doi.org/10.1063/1.105083>.
- (42) Karam, N. H.; Parodos, T.; Colter, P.; McNulty, D.; Rowland, W.; Schetzina, J.; El-Masry, N.; Bedair, S. M. Growth of Device Quality GaN at 550 °C by Atomic Layer Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67* (1), 94–96. <https://doi.org/10.1063/1.115519>.
- (43) Deminskyi, P.; Hsu, C.-W.; Bakhit, B.; Rouf, P.; Pedersen, H. Surface Ligand Removal in Atomic Layer Deposition of GaN Using Triethylgallium. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2021**, *39* (1), 012411. <https://doi.org/10.1116/6.0000752>.
- (44) Uvarov, A. V.; Gudovskikh, A. S.; Nevedomskiy, V. N.; Baranov, A. I.; Kudryashov, D. A.; Morozov, I. A.; Kleider, J.-P. Low Temperature Epitaxial Growth of GaP on Si by Atomic-Layer Deposition with Plasma Activation. *J. Phys. Appl. Phys.* **2020**, *53* (34), 345105. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab8bfd>.
- (45) Kuhs, J.; Hens, Z.; Detavernier, C. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Gallium Sulfide Thin Films. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2019**, *37* (2), 020915. <https://doi.org/10.1116/1.5079553>.
- (46) Romo-García, F.; Higuera-Valenzuela, H. J.; Cabrera-German, D.; Berman-Mendoza, D.; Ramos-Carrasco, A.; Contreras, O. E.; García-Gutierrez, R. Gallium Nitride Thin Films by Microwave Plasma-Assisted ALD. *Opt. Mater. Express* **2019**, *9* (11), 4187. <https://doi.org/10.1364/OME.9.004187>.
- (47) Dezelah; Niinistö, J.; Arstila, K.; Niinistö, L.; Winter, C. H. Atomic Layer Deposition of Ga₂O₃ Films from a Dialkylamido-Based Precursor. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (2), 471–475. <https://doi.org/10.1021/cm0521424>.
- (48) O'Donoghue, R.; Rechmann, J.; Aghaee, M.; Rogalla, D.; Becker, H.-W.; Creatore, M.; Wieck, A. D.; Devi, A. Low Temperature Growth of Gallium Oxide Thin Films via Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (47), 16551–16561. <https://doi.org/10.1039/C7DT03427J>.
- (49) Rouf, P.; O'Brien, N. J.; Buttera, S. C.; Martinovic, I.; Bakhit, B.; Martinsson, E.; Palisaitis, J.; Hsu, C.-W.; Pedersen, H. Epitaxial GaN Using Ga(NMe₂)₃ and NH₃

- Plasma by Atomic Layer Deposition. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (25), 8457–8465. <https://doi.org/10.1039/D0TC02085K>.
- (50) Kim, O. H.; Kim, D.; Anderson, T. Atomic Layer Deposition of GaN Using GaCl₃ and NH₃. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2009**, *27* (4), 923–928. <https://doi.org/10.1116/1.3106619>.
- (51) Jin, Y.; Kobayashi, R.; Fujii, K.; Hasegawa, F. Atomic Layer Epitaxy of GaAs Using GaCl₃ and AsH₃. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1990**, *29* (8A), L1350. <https://doi.org/10.1143/JJAP.29.L1350>.
- (52) Nieminen, M.; Niinistö, L.; Rauhala, E. Growth of Gallium Oxide Thin Films from Gallium Acetylacetonate by Atomic Layer Epitaxy. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6* (1), 27–31. <https://doi.org/10.1039/JM9960600027>.
- (53) Lee, H.; Kim, K.; Woo, J.-J.; Jun, D.-J.; Park, Y.; Kim, Y.; Lee, H. W.; Cho, Y. J.; Cho, H. M. ALD and MOCVD of Ga₂O₃ Thin Films Using the New Ga Precursor Dimethylgallium Isopropoxide, Me₂GaOiPr. *Chem. Vap. Depos.* **2011**, *17* (7–9), 191–197. <https://doi.org/10.1002/cvde.201106879>.
- (54) Shan, F. K.; Liu, G. X.; Lee, W. J.; Lee, G. H.; Kim, I. S.; Shin, B. C. Structural, Electrical, and Optical Properties of Transparent Gallium Oxide Thin Films Grown by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (2), 023504. <https://doi.org/10.1063/1.1980535>.
- (55) Rouf, P.; Samii, R.; Rönby, K.; Bakhit, B.; Buttera, S. C.; Martinovic, I.; Ojamäe, L.; Hsu, C.-W.; Palisaitis, J.; Kessler, V.; Pedersen, H.; O'Brien, N. J. Hexacoordinated Gallium(III) Triazenide Precursor for Epitaxial Gallium Nitride by Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2021**, [acs.chemmater.1c00244](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00244). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00244>.
- (56) Mizutani, F.; Higashi, S.; Inoue, M.; Nabatame, T. Atomic Layer Deposition of High Purity Ga₂O₃ Films Using Liquid Pentamethylcyclopentadienyl Gallium and Combinations of H₂O and O₂ Plasma. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, *38* (2), 022412. <https://doi.org/10.1116/1.5134738>.
- (57) Ramachandran, R. K.; Dendooven, J.; Botterman, J.; Sree, S. P.; Poelman, D.; Martens, J. A.; Poelman, H.; Detavernier, C. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Ga₂O₃ Thin Films. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (45), 19232–19238. <https://doi.org/10.1039/C4TA05007J>.
- (58) Kenney, A. P.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S.; Barry, S. T. The Insertion of Carbodiimides into Al and Ga Amido Linkages. Guanidates and Mixed Amido Guanidates of Aluminum and Gallium. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (8), 2926–2933. <https://doi.org/10.1021/ic048433g>.
- (59) Francos, J.; Cadierno, V. The Chemistry of Guanidinate Complexes of the Platinum Group Metals. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (25), 9021–9036. <https://doi.org/10.1039/C9DT01289C>.
- (60) Coles, M. P.; Hitchcock, P. B. Zinc Guanidinate Complexes and Their Application in Ring-Opening Polymerisation Catalysis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (13), 2662–2672. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400031>.
- (61) Bailey, P. J.; Pace, S. The Coordination Chemistry of Guanidines and Guanidates. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214* (1), 91–141. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00389-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00389-1).
- (62) Liebing, P.; Harmgarth, N.; Lorenz, V.; Zörner, F.; Hilfert, L.; Busse, S.; Edelmann, F. T. Structural Investigation of New Lithium Amidates and Guanidates: Structural Investigation of New Lithium Amidates and Guanidates. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645* (4), 440–446. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800486>.
- (63) Edelmann, F. T. Advances in the Coordination Chemistry of Amidate and Guanidate Ligands. In *Advances in Organometallic Chemistry*; Elsevier, 2008; Vol. 57, pp 183–352. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)00003-8).
- (64) Edelmann, F. T. Lanthanide Amidates and Guanidates in Catalysis and Materials Science: A Continuing Success Story. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (23), 7657–. <https://doi.org/10.1039/c2cs35180c>.

- (65) Bailey, P. J.; Mitchell, L. A.; Parsons, S. Guanidine Anions as Chelating Ligands; Syntheses and Crystal Structures of $[\text{Rh}(\text{q-C,Me}_2)(\text{Q2-(NPh)}_2\text{CNHPh})\text{Cl}]$ and $[\text{Ru}(\text{q-MeC,H,Pr}^i\text{-p})(\text{Q2-(NPh)}_2\text{CNHPh})\text{Cl}]$. 3.
- (66) Jin, G.; Jones, C.; Junk, P. C.; Stasch, A.; Woodul, W. D. Group 13 Metal(i) and (ii) Guanidinate Complexes: Effect of Ligand Backbone on Metal Oxidation State and Coordination Sphere. *New J. Chem.* **2008**, 32 (5), 835. <https://doi.org/10.1039/b718799h>.
- (67) Green, S. P.; Jones, C.; Jin, G.; Stasch, A. Base-Stabilized Amidodiarsenes: Synthesis, Structure, and Theoretical Studies. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (1), 8–10. <https://doi.org/10.1021/ic062163f>.
- (68) Zhang, J.; Zhou, X.; Cai, R.; Weng, L. Reactivity of Organolanthanide and Organolithium Complexes Containing the Guanidinate Ligands toward Isocyanate or Carbodiimide: Synthesis and Crystal Structures. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (3), 716–722. <https://doi.org/10.1021/ic048683x>.
- (69) Khorana, H. G. The Chemistry of Carbodiimides. *Chem. Rev.* **1953**, 53 (2), 145–166. <https://doi.org/10.1021/cr60165a001>.
- (70) Melen, R. L.; Simmonds, H. R.; Wadepohl, H.; Wood, P. T.; Gade, L. H.; Wright, D. S. Formation of an Unusual Bis(Diguanidinate) Ligand via Nucleophilic Attack of a Guanidinate onto a Carbodiimide. *Aust. J. Chem.* **2014**, 67 (7), 1030. <https://doi.org/10.1071/CH14170>.
- (71) Downs, A. J.; Himmel, H.-J. The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities. In *New Light on the Chemistry of the Group 13 Metals*; John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470976548.ch1>.
- (72) Dagorne, S. Gallium: Organometallic Chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; Scott, R. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2015; pp 1–9. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0073.pub2>.
- (73) Jones, C.; Junk, P. C.; Platts, J. A.; Stasch, A. Four-Membered Group 13 Metal(I) N-Heterocyclic Carbene Analogues: Synthesis, Characterization, and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (7), 2206–2207. <https://doi.org/10.1021/ja057967t>.
- (74) Rudolf, D.; Kaifer, E.; Himmel, H.-J. Novel Bi- and Trinuclear Gallium Halides and Hydrides with Acyclic and Bicyclic Guanidinate Substituents: Synthesis and Reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010 (31), 4952–4961. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000598>.
- (75) J. Moxey, G.; Jones, C.; Stasch, A.; C. Junk, P.; B. Deacon, G.; D. Woodul, W.; R. Drago, P. Complexes of Four-Membered Group 13 Metal(I) N-Heterocyclic Carbene Analogues with Platinum(II) Fragments. *Dalton Trans.* **2009**, 0 (14), 2630–2636. <https://doi.org/10.1039/B821984B>.
- (76) Brazeau, A. L.; DiLabio, G. A.; Kreisel, K. A.; Monillas, W.; Yap, G. P. A.; Barry, S. T. Theoretical and Experimental Investigations of Ligand Exchange in Guanidinate Ligand Systems for Group 13 Metals. *Dalton Trans.* **2007**, No. 30, 3297. <https://doi.org/10.1039/b706044k>.
- (77) Milanov, A. P.; Fischer, R. A.; Devi, A. Synthesis, Characterization, and Thermal Properties of Homoleptic Rare-Earth Guanidates: Promising Precursors for MOCVD and ALD of Rare-Earth Oxide Thin Films. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (23), 11405–11416. <https://doi.org/10.1021/ic801432b>.
- (78) Sanger, A. R. Reactions of Benzonitrile with Lithium Amides. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, 9 (3), 351–354. [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(73\)80244-2](https://doi.org/10.1016/0020-1650(73)80244-2).
- (79) Kissounko, D. A.; Zabalov, M. V.; Brusova, G. P.; Lemenovskii, D. A. Principal Trends in the Chemistry of Amidinate Complexes of Main-Group and Transition Elements. *Russ. Chem. Rev.* **2006**, 75 (5), 351–374. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001201>.
- (80) Coles, M. P. Application of Neutral Amidines and Guanidines in Coordination Chemistry. *Dalton Trans.* **2006**, No. 8, 985. <https://doi.org/10.1039/b515490a>.

- (81) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (11), 1143–1170. <https://doi.org/10.1002/anie.199511431>.
- (82) Nagashima, H.; Kondo, H.; Hayashida, T.; Yamaguchi, Y.; Gondo, M.; Masuda, S.; Miyazaki, K.; Matsubara, K.; Kirchner, K. Chemistry of Coordinatively Unsaturated Organoruthenium Amidinates as Entry to Homogeneous Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245* (1–2), 177–190. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00124-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00124-3).
- (83) Sciarone, T. Electron Deficient Organoiron(II) Complexes of Amidinates and Betha-Diketiminates. **2005**.
- (84) Doyle, D.; Gun'ko, Y. K.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. Synthesis and Structures of Lithium, Aluminium, Gallium and Lanthanide Amidinates Containing a γ -Pendant Amine Functionality. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 22, 4093–4097. <https://doi.org/10.1039/B005824F>.
- (85) Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young, V. G. Synthesis and Structures of Mono- and Bis(Amidinate) Complexes of Aluminium. *Organometallics* **1997**, *16* (24), 5183–5194. <https://doi.org/10.1021/om9706323>.
- (86) Chlupatý, T.; Růžička, A. Hybrid Amidinates and Guanidates of Main Group Metals. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.012>.
- (87) Dagonne, S.; Guzei, I. A.; Coles, M. P.; Jordan, R. F. Synthesis and Structures of Cationic Aluminium and Gallium Amidinate Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (2), 274–289. <https://doi.org/10.1021/ja992104j>.
- (88) Jones, C.; Aldridge, S.; Gans-Eichler, T.; Stasch, A. Synthesis and Characterisation of Complexes of Group 13 Metal Amidinate Heterocycles with the CpFe(CO)₂ Fragment. *Dalton Trans.* **2006**, No. 45, 5357. <https://doi.org/10.1039/b611758a>.
- (89) Ergezinger, C.; Weller, F.; Dehnicke, K. Die Kristallstruktur von N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)Benzamidin sowie die Synthese und Kristallstruktur von Dichlorantimon-N,N'-bis(trimethylsilyl)Benzamidinat. *Z. Für Naturforschung B* **1988**, *43* (9), 1119–1124. <https://doi.org/10.1515/znb-1988-0906>.
- (90) Cole Ritter; Andrew V. G. Chizmeshya; T. L. Gray; J. Kouvetakis. Synthesis and Structures of M(Me₃SiNCHNSiMe₃)₃ (M = Al, Ga) via Reactions of M-Hydrides with Me₃SiNCNSiMe₃. *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21* (7), 595–600. <https://doi.org/10.1002/aoc.1277>.
- (91) Barker, J.; Blacker, N. C.; Phillips, P. R.; Alcock, N. W.; Errington, W.; Wallbridge, M. G. H. Synthesis and Properties of Some Gallium Amidine Complexes [GaX_yL_{3-y}][X = Me, Et or Cl; L = RNCR'NR (R, R' = H, Alkyl or Aryl); Y = 0–2]. Crystal Structures of [GaMe₂(PhNCPPhNPh)] and [GaMe(PhNCPPhNPh)₂]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, *0* (4), 431–437. <https://doi.org/10.1039/DT9960000431>.
- (92) Hamidi, S.; Dietrich, H. M.; Werner, D.; Jende, L. N.; Maichle-Mössmer, C.; Törnroos, K. W.; Deacon, G. B.; Junk, P. C.; Anwender, R. Organoaluminum and Gallium Formamidinate Complexes. *Eur J Inorg Chem* **2013**, *7*.
- (93) Trapp, M.; Hausen, H.-D.; Weckler, G.; Weidlein, J. Über dimere dimethylmetall-bis(trimethylgermyl)amide des aluminiums, galliums und indiums. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450* (1–2), 53–61. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(93\)80136-Y](https://doi.org/10.1016/0022-328X(93)80136-Y).
- (94) Dagonne, S.; Jordan, R. F.; Young, V. G. Sterically Crowded Gallium Amidinate Complexes. *Organometallics* **1999**, *18* (22), 4619–4623. <https://doi.org/10.1021/om990472q>.
- (95) Pallister, P. J.; Buttera, S. C.; Barry, S. T. Quantitative Surface Coverage Calculations via Solid-State NMR for Thin Film Depositions: A Case Study for Silica and a Gallium Amidinate. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (3), 1618–1627. <https://doi.org/10.1021/jp4102674>.
- (96) Green, M. L. H.; Mountford, P.; Smout, G. J.; Speel, S. R. New Synthetic Pathways into the Organometallic Chemistry of Gallium. *Polyhedron* **1990**, *9* (22), 2763–2765. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86809-6](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86809-6).

- (97) Jones, C.; Junk, P. C.; Kloth, M.; Proctor, K. M.; Stasch, A. Bulky Amidinato Complexes and Amidine Adducts of Al, Ga and In Halides. *Polyhedron* **2006**, *25* (7), 1592–1600. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.10.020>.
- (98) Lim, B. S.; Rahtu, A.; Gordon, R. G. Atomic Layer Deposition of Transition Metals. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (11), 749–754. <https://doi.org/10.1038/nmat1000>.
- (99) Gebhard, M.; Hellwig, M.; Kroll, A.; Rogalla, D.; Winter, M.; Mallick, B.; Ludwig, A.; Wiesing, M.; Wieck, A. D.; Grundmeier, G.; Devi, A. New Amidinate Complexes of Indium (III): Promising CVD Precursors for Transparent and Conductive In₂O₃ Thin Films. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (31), 10220–10231. <https://doi.org/10.1039/C7DT01280B>.
- (100) Boysen, N.; Zanders, D.; Berning, T.; Beer, S. M. J.; Rogalla, D.; Bock, C.; Devi, A. Atomic Layer Deposition of Dielectric Y₂O₃ Thin Films from a Homoleptic Yttrium Formamidinate Precursor and Water. *RSC Adv.* **2021**, *11* (5), 2565–2574. <https://doi.org/10.1039/D0RA09876K>.
- (101) Wang, H.; Gordon, R. G.; Alvis, R.; Ulfig, R. M. Atomic Layer Deposition of Ruthenium Thin Films from an Amidinate Precursor. *Chem. Vap. Depos.* **2009**. <https://doi.org/10.1002/cvde.200906789>.
- (102) Golalikhani, M.; James, T.; Van Buskirk, P.; Noh, W.; Lee, J.; Wang, Z.; Roeder, J. F. Atomic Layer Deposition of CeO Using a Heteroleptic Cyclopentadienyl-Amidinate Precursor. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2018**, *36* (5), 051502-. <https://doi.org/10.1116/1.5026405>.
- (103) Seppälä, S.; Niinistö, J.; Mattinen, M.; Mizohata, K.; Räisänen, J.; Noh, W.; Ritala, M.; Leskelä, M. Atomic Layer Deposition of Lanthanum Oxide with Heteroleptic Cyclopentadienyl-Amidinate Lanthanum Precursor - Effect of the Oxygen Source on the Film Growth and Properties. *Thin Solid Films* **2018**, *660*, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.011>.
- (104) Lee, B.; Choi, K. J.; Hande, A.; Kim, M. J.; Wallace, R. M.; Kim, J.; Senzaki, Y.; Shenai, D.; Li, H.; Rousseau, M.; Suydam, J. A Novel Thermally-Stable Zirconium Amidinate ALD Precursor for ZrO₂ Thin Films. *Microelectron. Eng.* **2009**, *86* (3), 272–276. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.03.020>.
- (105) Fan, Q.; Sang, L.; Jiang, D.; Yang, L.; Zhang, H.; Chen, Q.; Liu, Z. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Cobalt Nitride with Cobalt Amidinate. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2019**, *37* (1), 010904-. <https://doi.org/10.1116/1.5062842>.
- (106) Wang, X. Atomic Layer Deposition of Cobalt, Nickel, and Iron Sulfides: Synthesis and Applications. *ECS Trans.* **2017**, *80* (3), 77–85. <https://doi.org/10.1149/08003.0077ecst>.
- (107) Kim, S. B.; Yang, C.; Powers, T.; Davis, L. M.; Lou, X.; Gordon, R. G. Synthesis of Calcium(II) Amidinate Precursors for Atomic Layer Deposition through a Redox Reaction between Calcium and Amidines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (35), 10228–10233. <https://doi.org/10.1002/anie.201602406>.
- (108) Zhao, R.; Guo, Z.; Wang, X. Surface Chemistry during Atomic-Layer Deposition of Nickel Sulfide from Nickel Amidinate and H₂S. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (37), 21514–21520. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07230>.
- (109) Weimer, M. S.; McCarthy, R. F.; Emery, J. D.; Bedzyk, M. J.; Sen, F. G.; Kinaci, A.; Chan, M. K. Y.; Hock, A. S.; Martinson, A. B. F. Template-Free Vapor-Phase Growth of Patrónite by Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (7), 2864–2873. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05084>.
- (110) Li, Z.; Rahtu, A.; Gordon, R. G. Atomic Layer Deposition of Ultrathin Copper Metal Films from a Liquid Copper(I) Amidinate Precursor. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (11), C787. <https://doi.org/10.1149/1.2338632>.
- (111) Guo, Z.; Li, H.; Chen, Q.; Sang, L.; Yang, L.; Liu, Z.; Wang, X. Low-Temperature Atomic Layer Deposition of High Purity, Smooth, Low Resistivity Copper Films by Using Amidinate Precursor and Hydrogen Plasma. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (17), 5988–5996. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02137>.
- (112) Kim, S. B.; Zhao, X.; Davis, L. M.; Jayaraman, A.; Yang, C.; Gordon, R. G. Atomic Layer Deposition of Tin Monosulfide Using Vapor from Liquid Bis(N,N -

- Diisopropylformamidinato)Tin(II) and H₂S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16933>.
- (113) Mouat, A. R.; Mane, A. U.; Elam, J. W.; Delferro, M.; Marks, T. J.; Stair, P. C. Volatile Hexavalent Oxo-Amidinate Complexes: Molybdenum and Tungsten Precursors for Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (6), 1907–1919. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00248>.
- (114) Seppälä, S.; Niinistö, J.; Blanquart, T.; Kaipio, M.; Mizohata, K.; Räisänen, J.; Lansalot-Matras, C.; Noh, W.; Ritala, M.; Leskelä, M. Heteroleptic Cyclopentadienyl-Amidinate Precursors for Atomic Layer Deposition (ALD) of Y, Pr, Gd, and Dy Oxide Thin Films. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (15), 5440–5449. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01869>.
- (115) Blanquart, T.; Kaipio, M.; Niinistö, J.; Gavagnin, M.; Longo, V.; Blanquart, L.; Lansalot, C.; Noh, W.; Wanzenböck, H. D.; Ritala, M.; Leskelä, M. Cyclopentadienyl Precursors for the Atomic Layer Deposition of Erbium Oxide Thin Films. *Chem. Vap. Depos.* **2014**, *20* (7–8–9), 217–223. <https://doi.org/10.1002/cvde.201407116>.
- (116) Päiväsari, J.; Dezelah, IV, C. L.; Back, D.; El-Kaderi, H. M.; Heeg, M. J.; Putkonen, M.; Niinistö, L.; Winter, C. H. Synthesis, Structure and Properties of Volatile Lanthanide Complexes Containing Amidinate Ligands: Application for Er₂O₃ Thin Film Growth by Atomic Layer Deposition. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (39), 4224. <https://doi.org/10.1039/b507351k>.
- (117) Brazeau, A. L.; Barry, S. T. Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide Thin Films from a Heteroleptic, Amidinate-Containing Precursor. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (23), 7287–7291. <https://doi.org/10.1021/cm802195b>.
- (118) Kim, S. B.; Jayaraman, A.; Chua, D.; Davis, L. M.; Zheng, S.-L.; Zhao, X.; Lee, S.; Gordon, R. G. Obtaining a Low and Wide Atomic Layer Deposition Window (150–275 °C) for In₂O₃ Films Using an In(III) Amidinate and H₂O. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (38), 9525–9529. <https://doi.org/10.1002/chem.201802317>.
- (119) McCarthy, R. F.; Weimer, M. S.; Emery, J. D.; Hock, A. S.; Martinson, A. B. F. Oxygen-Free Atomic Layer Deposition of Indium Sulfide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (15), 12137–12145. <https://doi.org/10.1021/am501331w>.
- (120) Rouf, P.; O'Brien, N. J.; Rönby, K.; Samii, R.; Ivanov, I. G.; Ojamäe, L.; Pedersen, H. The Endocyclic Carbon Substituent of Guanidinate and Amidinate Precursors Controlling Atomic Layer Deposition of InN Films. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (42), 25691–25700. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07005>.
- (121) de Rouffignac, P.; Gordon, R. G. Atomic Layer Deposition of Praseodymium Aluminum Oxide for Electrical Applications. *Chem. Vap. Depos.* **2006**, *12* (2–3), 152–157. <https://doi.org/10.1002/cvde.200506377>.
- (122) Li, H.; Farmer, D. B.; Gordon, R. G.; Lin, Y.; Vlassak, J. Vapor Deposition of Ruthenium from an Amidinate Precursor. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (12), D642. <https://doi.org/10.1149/1.2789294>.
- (123) Krisyuk, V.; Aloui, L.; Prud'Homme, N.; Sarapata, B.; Senocq, F.; Samelor, D.; Vahlas, C. CVD of Pure Copper Films from a Novel Amidinate Precursor. *ECS Trans.* **2019**, *25* (8), 581–586. <https://doi.org/10.1149/1.3207643>.
- (124) Li, Z.; Gordon, R. G.; Pallem, V.; Li, H.; Shenai, D. V. Direct-Liquid-Injection Chemical Vapor Deposition of Nickel Nitride Films and Their Reduction to Nickel Films. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (10), 3060–3066. <https://doi.org/10.1021/cm903636j>.
- (125) Karle, S.; Dang, V.-S.; Prenzel, M.; Rogalla, D.; Becker, H.-W.; Devi, A. Metal-Organic CVD of Y₂O₃ Thin Films Using Yttrium Tris-Amidates. *Chem. Vap. Depos.* **2015**, *21* (10–11–12), 335–342. <https://doi.org/10.1002/cvde.201507189>.
- (126) Pallister, P. J.; Buttera, S. C.; Barry, S. T. Self-Seeding Gallium Oxide Nanowire Growth by Pulsed Chemical Vapor Deposition. *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212* (7), 1514–1518. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532275>.
- (127) Barry, S. T. Amidinates, Guanidates and Iminopyrrolidates: Understanding Precursor Thermolysis to Design a Better Ligand. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (23–24), 3192–3201. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.015>.

- (128) Krisyuk, V.; Gleizes, A. N.; Aloui, L.; Turgambaeva, A.; Sarapata, B.; Prud'Homme, N.; Senocq, F.; Samélor, D.; Zielinska-Lipiec, A.; de Caro, D.; Vahlas, C. Chemical Vapor Deposition of Iron, Iron Carbides, and Iron Nitride Films from Amidinate Precursors. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (8), D454. <https://doi.org/10.1149/1.3430105>.
- (129) Tong, L.; Davis, L. M.; Gong, X.; Feng, J.; Beh, E. S.; Gordon, R. G. Synthesis of Volatile, Reactive Coinage Metal 5,5-Bicyclic Amidinates with Enhanced Thermal Stability for Chemical Vapor Deposition. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (20), 6709–6713. <https://doi.org/10.1039/C9DT01202H>.
- (130) Moore, D. S.; Robinson, S. D. Catenated Nitrogen Ligands Part I. Transition Metal Derivatives of Triazenes, Tetrazenes, Tetrazadienes, and Pentazadienes. In *Advances in Inorganic Chemistry*; Elsevier, 1986; Vol. 30, pp 1–68. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60239-1](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60239-1).
- (131) Meldola, R.; Streatfeild, F. W. XLVI.—Researches on the Constitution of Azo- and Diazo-Derivatives. II. Diazoamido-Compounds (Continued). *J Chem Soc Trans* **1887**, *51* (0), 434–451. <https://doi.org/10.1039/CT8875100434>.
- (132) *Category 5, Compounds with One Saturated Carbon Heteroatom Bond: Nitro, Nitroso, Azo, Azoxy, and Diazonium Compounds, Azides, Triazenes, and Tetrazenes*; Banert, Shinkai, Eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2010; p b-003-125769. <https://doi.org/10.1055/b-003-125769>.
- (133) Barrett, A. G. M.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Kociok-Köhn, G.; Procopiou, P. A. Triazenide Complexes of the Heavier Alkaline Earths: Synthesis, Characterization, And Suitability for Hydroamination Catalysis. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (16), 7366–7376. <https://doi.org/10.1021/ic800789x>.
- (134) Uhl, W.; Hann, I.; Wartchow, R. Formation of the Digallium Compound [(C5C6)2N3](R)Ga–Ga(R)[N3(C6H5)2] with Two Bis(Trimethylsilyl)Methyl Groups and Two Terminal Chelating Diphenyltriazenido Ligands. *Chem. Ber.* **1997**, *130* (3), 417–420. <https://doi.org/10.1002/cber.19971300317>.
- (135) Alexander, S. G.; Cole, M. L.; Forsyth, C. M.; Furfari, S. K.; Konstas, K. Bulky Triazenide Complexes of Alumino- and Gallohydrides. *Dalton Trans.* **2009**, No. 13, 2326. <https://doi.org/10.1039/b817397d>.
- (136) Leverett, A. R.; Diachenko, V.; Cole, M. L.; McKay, A. I. Kinetic Stabilization of Low-Oxidation State and Terminal Hydrido Main Group Metal Complexes by a Sterically Demanding N,N'-Bis(2,6-Terphenyl)Triazenide. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (35), 13197–13204. <https://doi.org/10.1039/C9DT02562F>.
- (137) Gyton, M. R.; Leverett, A. R.; Cole, M. L.; McKay, A. I. Bulky Bis(Aryl)Triazenides: Just Aspiring Amidinates? A Structural and Spectroscopic Study. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (17), 5653–5661. <https://doi.org/10.1039/D0DT00285B>.
- (138) Soussi, K.; Mishra, S.; Jeanneau, E.; Millet, J.-M. M.; Daniele, S. Asymmetrically Substituted Triazenes as Poor Electron Donor Ligands in the Precursor Chemistry of Iron(II) for Iron-Based Metallic and Intermetallic Nanocrystals. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (38), 13055–13064. <https://doi.org/10.1039/C7DT02755A>.
- (139) Soussi, K.; Mishra, S.; Jeanneau, E.; Mantoux, A.; Daniele, S. Synthesis, Characterization and Thermal Transport Properties of Heteroleptic N-Alkyl Triazenide Complexes of Titanium(IV) and Niobium(V). *Polyhedron* **2018**, *152*, 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.06.023>.
- (140) Samii, R.; Zanders, D.; Buttera, S. C.; Kessler, V.; Ojamäe, L.; Pedersen, H.; O'Brien, N. J. Synthesis and Thermal Study of Hexacoordinated Aluminum(III) Triazenides for Use in Atomic Layer Deposition. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (7), 4578–4587. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03496>.
- (141) Samii, R.; Zanders, D.; Fransson, A.; Bačić, G.; Barry, S. T.; Ojamäe, L.; Kessler, V.; Pedersen, H.; O'Brien, N. J. Synthesis, Characterization, and Thermal Study of Divalent Germanium, Tin, and Lead Triazenides as Potential Vapor Deposition Precursors. *Inorg. Chem.* **2021**. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00695>.
- (142) O'Brien, N. J.; Rouf, P.; Samii, R.; Rönby, K.; Buttera, S. C.; Hsu, C.-W.; Ivanov, I. G.; Kessler, V.; Ojamäe, L.; Pedersen, H. In Situ Activation of an Indium(III) Triazenide

- Precursor for Epitaxial Growth of Indium Nitride by Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (11), 4481–4489. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05171>.
- (143) Sheldon, R. A. Green Chemistry: Principles and Case Studies. By Felicia A. Etzkorn. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (2), 538–539. <https://doi.org/10.1002/anie.202008458>.
- (144) Kenney, A. Design, Synthesis and Thermal Analysis of Group 11 and 13 ALD Precursors. Master of Arts, Carleton University, Ottawa, Ontario, 2007. <https://doi.org/10.22215/etd/2007-07679>.
- (145) Li, Z.; Kuen Lee, D.; Coulter, M.; J. Rodriguez, L. N.; G. Gordon, R. Synthesis and Characterization of Volatile Liquid Cobalt Amidinates. *Dalton Trans.* **2008**, *0* (19), 2592–2597. <https://doi.org/10.1039/B800712H>.
- (146) Zhang, Y.; Kissounko, D. A.; Fettinger, J. C.; Sita, L. R. Chemoselective “On-Site” Functionalization of Group 4 Metal Acetamidinates. *Organometallics* **2003**, *22* (1), 21–23. <https://doi.org/10.1021/om020905g>.
- (147) Chivers, T.; Downard, A.; Yap, G. P. A. A Sandwich Complex of Lithium Oxide: {Li[BunC(NBut)2]}₄-Li₂O. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, No. 16, 2603–2606. <https://doi.org/10.1039/a804955f>.
- (148) Widmer, Devon. R.; Schwartz, B. J. Solvents Can Control Solute Molecular Identity. *Nat. Chem.* **2018**, *10* (9), 910–916. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0066-z>.
- (149) Chlupatý, T.; Padělková, Z.; Lyčka, A.; Růžička, A. Structure and Properties of Lithium N-Butyl Amidinates. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696* (11–12), 2346–2354. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.02.026>.
- (150) Jones, C.; Bonyhady, S. J.; Holzmann, N.; Frenking, G.; Stasch, A. Preparation, Characterization, and Theoretical Analysis of Group 14 Element(I) Dimers: A Case Study of Magnesium(I) Compounds as Reducing Agents in Inorganic Synthesis. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (24), 12315–12325. <https://doi.org/10.1021/ic200682p>.
- (151) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-Bis(N-Methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-Dithiaheptane]Copper(II) Perchlorate t. 8.
- (152) Hawley, A. L.; Ohlin, C. A.; Fohlmeister, L.; Stasch, A. Heavier Group 13 Metal(I) Heterocycles Stabilized by Sterically Demanding Diiminophosphinates: A Structurally Characterized Monomer-Dimer Pair For Gallium. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23* (2), 447–455. <https://doi.org/10.1002/chem.201604495>.
- (153) Swetha, M.; Ramana, P. V.; Shirodkar, S. G. Simple and Efficient Method for the Synthesis of Azides in Water-THF Solvent System. *Org. Prep. Proced. Int.* **2011**, *43* (4), 348–353. <https://doi.org/10.1080/00304948.2011.594002>.
- (154) Devi, A. ‘Old Chemistries’ for New Applications: Perspectives for Development of Precursors for MOCVD and ALD Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (23–24), 3332–3384. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.025>.
- (155) Vyazovkin, S. Thermogravimetric Analysis. In *Characterization of Materials*; American Cancer Society, 2012; pp 1–12. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com029.pub2>.
- (156) Kaur, P.; Mai, L.; Muriqi, A.; Zanders, D.; Ghiyasi, R.; Safdar, M.; Boysen, N.; Winter, M.; Nolan, M.; Karppinen, M.; Devi, A. Rational Development of Guanidinate and Amidinate Based Cerium and Ytterbium Complexes as Atomic Layer Deposition Precursors: Synthesis, Modeling, and Application. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (15), 4913–4926. <https://doi.org/10.1002/chem.202003907>.
- (157) Král, R.; Zemenová, P.; Vaněček, V.; Bystřický, A.; Kohoutková, M.; Jarý, V.; Kodama, S.; Kurosawa, S.; Yokota, Y.; Yoshikawa, A.; Nikl, M. Thermal Analysis of Cesium Hafnium Chloride Using DSC–TG under Vacuum, Nitrogen Atmosphere, and in Enclosed System. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**, *141* (3), 1101–1107. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09087-7>.
- (158) Griffiths, M. B. E.; Dubrawski, Z. S.; Gordon, P. G.; Junige, M.; Barry, S. T. Thermal Ranges and Figures of Merit for Gold-Containing Precursors for Atomic Layer Deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2021**, *39* (2), 022401. <https://doi.org/10.1116/6.0000707>.

- (159) Devloo-Casier, K.; Ludwig, K. F.; Detavernier, C.; Dendooven, J. *In Situ* Synchrotron Based x-Ray Techniques as Monitoring Tools for Atomic Layer Deposition. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **2014**, *32* (1), 010801. <https://doi.org/10.1116/1.4851716>.
- (160) Deschanvres, J.-L.; Jimenez, C. Apport de la caractérisation in situ dans les procédés ALD. *Techniques de l'ingénieur*; Editions T.I., 2016; p 23.
- (161) Ma, Q.; Guo, H.; Gordon, R. G.; Zaera, F. Surface Chemistry of Copper(I) Acetamidates in Connection with Atomic Layer Deposition (ALD) Processes. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (14), 3325–3334. <https://doi.org/10.1021/cm200432t>.
- (162) Chen, B.; Coyle, J. P.; Barry, S. T.; Zaera, F. Rational Design of Metalorganic Complexes for the Deposition of Solid Films: Growth of Metallic Copper with Amidinate Precursors. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (5), 1681–1687. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05065>.
- (163) Lassalle, S.; Jabbour, R.; Schiltz, P.; Berruyer, P.; Todorova, T. K.; Veyre, L.; Gajan, D.; Lesage, A.; Thieuleux, C.; Camp, C. Metal–Metal Synergy in Well-Defined Surface Tantalum–Iridium Heterobimetallic Catalysts for H/D Exchange Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (49), 19321–19335. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b08311>.
- (164) Wasslen, Y. A.; Tois, E.; Haukka, S.; Kreisel, K. A.; Yap, G. P. A.; Halls, M. D.; Barry, S. T. A Family of Heteroleptic Titanium Guanidates: Synthesis, Thermolysis, and Surface Reactivity. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (4), 1976–1982. <https://doi.org/10.1021/ic90241h>.
- (165) Wu, Y.; Raza, M. H.; Chen, Y.-C.; Amsalem, P.; Wahl, S.; Skrodczky, K.; Xu, X.; Lokare, K. S.; Zhukush, M.; Gaval, P.; Koch, N.; Quadrelli, E. A.; Pinna, N. A Self-Limited Atomic Layer Deposition of WS₂ Based on the Chemisorption and Reduction of Bis(*t*-Butylimino)Bis(Dimethylamino) Complexes. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (6), 1881–1890. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03921>.
- (166) Cadot, S. Élaboration de monocouches de dichalcogénures de métaux de transition du groupe (VI) par chimie organométallique de surface. phdthesis, Université de Lyon, 2016.
- (167) Burke, K.; Wagner, L. O. DFT in a Nutshell. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113* (2), 96–101. <https://doi.org/10.1002/qua.24259>.
- (168) Fang, G.; Xu, L.; Cao, Y.; Li, A. Theoretical Design and Computational Screening of Precursors for Atomic Layer Deposition. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *322*, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.05.011>.
- (169) Aviziotis, I. G.; Cheimarios, N.; Vahlas, C.; Boudouvis, A. G. Experimental and Computational Investigation of Chemical Vapor Deposition of Cu from Cu Amidinate. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *230*, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.014>.
- (170) Zaera, F. Mechanisms of Surface Reactions in Thin Solid Film Chemical Deposition Processes. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (23–24), 3177–3191. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.04.006>.
- (171) Dai, M.; Kwon, J.; Halls, M. D.; Gordon, R. G.; Chabal, Y. J. Surface and Interface Processes during Atomic Layer Deposition of Copper on Silicon Oxide. *Langmuir* **2010**, *26* (6), 3911–3917. <https://doi.org/10.1021/la903212c>.
- (172) Goehry, C.; Schneider, N. Chemical Processes Involved in Atomic Layer Deposition of Gallium Sulfide: Insights from Theory. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (11), 5871–5881. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12242>.
- (173) Hatanpää, T.; Pore, V.; Ritala, M.; Leskelä, M. Alkylsilyl Compounds of Selenium and Tellurium: New Precursors for ALD. In *ECS Transactions*; ECS: Vienna, Austria, 2009; pp 609–616. <https://doi.org/10.1149/1.3207647>.
- (174) Vidjayacoumar, B.; Ramalingam, V.; Emslie, D. J. H.; Blackwell, J.; Clendenning, S. Solution Reactivity Studies for Identification of Promising New ALD and Pulsed CVD Reaction Chemistries. *ECS Trans.* **2013**, *50* (13), 53–66. <https://doi.org/10.1149/05013.0053ecst>.
- (175) Vidjayacoumar, B.; Emslie, D. J. H.; Blackwell, J. M.; Clendenning, S. B.; Britten, J. F. Solution Reactions of a Bis(Pyrrylaldinate)Copper(II) Complex with Peralkyl Zinc,

- Aluminum, and Boron Reagents: Investigation of the Pathways Responsible for Copper Metal Deposition. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (17), 4854–4866. <https://doi.org/10.1021/cm101443x>.
- (176) Foody, M. J.; Weimer, M. S.; Bhandari, H.; Hock, A. S. Comparison of Ligand Architecture on Vapor Deposition Precursors: Synthesis, Characterization, and Reactivity of Volatile Cadmium Bis-Amidinate Complexes. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (9), 6191–6200. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03307>.
- (177) Kalutarage, L. C.; Martin, P. D.; Heeg, M. J.; Winter, C. H. Volatile and Thermally Stable Mid to Late Transition Metal Complexes Containing α -Imino Alkoxide Ligands, a New Strongly Reducing Coreagent, and Thermal Atomic Layer Deposition of Ni, Co, Fe, and Cr Metal Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (34), 12588–12591. <https://doi.org/10.1021/ja407014w>.
- (178) Eleter, M.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Daniele, S.; Pilet, G.; Tinant, B. Syntheses and Structures of Novel Hafnium Chloroamido Mono-Amidinate and Mono-Guanidinate as Precursors for HfO₂ Thin Film. *Polyhedron* **2010**, *29* (12), 2522–2526. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.05.023>.
- (179) Hoffmann, G. G. Substitutionsreaktionen an Galliumhalogeniden mit Silylsulfiden. *Chem. Ber.* **1983**, *116* (12), 3858–3866. <https://doi.org/10.1002/cber.19831161209>.
- (180) Hoffmann, G. G. Über Die Darstellung von Phenyl(Diorganylthio)- Und Triorganylthiogallanen Aus Triphenylgallan Und Thiolen. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277* (2), 189–198. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(84\)80699-3](https://doi.org/10.1016/0022-328X(84)80699-3).
- (181) Maelia, L. E.; Koch, S. A. Gallium Analogs of Iron-Sulfide-Thiolate Compounds. Analysis of the Structural Parameters in Gallium(III) and Iron(III) Chalcogenide Compounds. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (11), 1896–1904. <https://doi.org/10.1021/ic00231a037>.
- (182) Suh, S.; Hardesty, J. H.; Albright, T. A.; Hoffman, D. M. Synthesis and Structures of Gallium Alkylthiolate Compounds. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (7), 1627–1633. <https://doi.org/10.1021/ic981318j>.
- (183) Barry, S. T.; Teplyakov, A. V.; Zaera, F. The Chemistry of Inorganic Precursors during the Chemical Deposition of Films on Solid Surfaces. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (3), 800–809. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00012>.
- (184) Naghavi, N.; Henriquez, R.; Laptev, V.; Lincot, D. Growth Studies and Characterisation of In₂S₃ Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition (ALD). *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222* (1–4), 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.08.011>.
- (185) Guschlbauer, J.; Vollgraff, T.; Sundermeyer, J. Homoleptic Group 13 Trimethylsilylchalcogenolato Metalates [M(ESiMe₃)₄]⁻ (M = Ga, In; E = S, Se): Metastable Precursors for Low-Temperature Syntheses of Chalcogenide-Based Materials. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (22), 15385–15392. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02453>.

CHAPITRE 6: PARTIE EXPERIMENTALE	190
6.1 INFORMATIONS GENERALES	190
6.2 COMPLEXES GUANIDINATES DE GALLIUM	192
6.3 COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM	194
6.4 AZOTURE ET COMPLEXE TRIAZENIDES DE GALLIUM.....	210
6.5 DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	212
6.6 COURBES TG/DSC DES COMPLEXES AMIDINATES DE GALLIUM	222
6.7 ETUDE DE LA REACTIVITE EN SOLUTION	224

Chapitre 6: Partie expérimentale

6.1 Informations générales

6.1.1 Synthèses

Sauf indication contraire, toutes les réactions sont réalisées sous atmosphère contrôlée (N_2 ou Ar), en utilisant les techniques de Schlenk ou une boîte à gants MBraun. La verrerie est stockée dans une étuve à $120^\circ C$ sur la nuit avant toute utilisation.

Les précurseurs de gallium $GaCl_3$, $[Ga(NMe_3)_3]_2$ ont été achetés sur Strem Chemicals et utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants ont été achetés commercialement chez Sigma Aldrich par exemple. Les solvants deutérés proviennent de chez Eurisotop. Tous les autres produits chimiques (carbodiimides, sulfure d'alkyle, solvants, etc) ont été achetés sur Sigma Aldrich.

Les solvants de synthèse et deutérés sont dégazés, séchés sur Na/benzophénone et distillés à froid avant d'être stockés en boîte à gant MBraun sous Ar ($H_2O/O_2 < 1 ppm$). Les solvants utilisés pour des lavages comme le pentane, sont séchés sur un système de purification de solvant MBraun MB-SPS 800. Le tétrahydrofurane (THF), le diéther (Et_2O) et le toluène sont dégazés, séchés sur sodium et stockés en boîte à gant MBraun sous argon ($H_2O/O_2 < 1 ppm$).

6.1.2 Caractérisations

6.1.2.1 RMN

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Av300 de 300 MHz pour 1H et 75.5 MHz pour ^{13}C . Les pics de solvant résiduels sont utilisés comme références internes pour les déplacements chimiques (ppm) de RMN 1H et ^{13}C . Sauf indication, les spectres RMN sont enregistrés à 293 K. Les abréviations suivantes sont utilisées pour caractériser les signaux RMN : b, broad; s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; h, heptuplet et m, multiplet. Les spectres RMN sont analysés via le logiciel MestReNova.

Les échantillons sont préparés dans des tubes RMN de Young en boîte à gants permettant de les préserver.

6.1.2.2 DRX

Les mesures de diffraction de rayons X (DRX) sont effectuées par le service cristallographie de LCM à l'X (Nicolas Casaretto), sur un diffractomètre Bruker KAPPA Apex II CCD utilisant une source X-ray Mo- κ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) et équipé d'un monochromateur en graphique.

Un cristal adapté à la diffraction de rayons X est sélectionné dans un batch (à l'aide d'une loupe binoculaire équipée d'un polariseur), puis monté dans de l'huile sur un porte échantillon, et placé dans le diffractomètre. Le cristal est maintenu à 150 K sous un flux continu d'azote.

Une collecte préliminaire de données permet de déterminer la maille cristalline avant le lancement de l'analyse.

En utilisant Olex2, la structure est résolue avec le programme SHELXT, en utilisant une méthode appelée « intrinsic phasing ». La solution est ensuite affinée avec SHELXL par moindre carré. Les atomes non-hydrogène sont affinés de manière anisotropique.

Les structures cristallographiques ORTEP sont obtenues en utilisant le logiciel Mercury.

6.1.2.3 TG

Les analyses thermogravimétriques et (TGA) sont effectuées sur un analyseur Setsys Evolution ATG 16/18 easy fit. Il utilise le principe de l'analyse simultanée thermogravimétrique avec la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Il rend possible les analyses sous atmosphères variées (ici sous N₂ à pression atmosphérique ou à pression réduite) et complexes dans une large gamme de température allant jusqu'à 1520 °C. Ce dernier se trouve au sein des laboratoires de l'IRCP. Ces analyses ont été lancées en collaboration avec Valérie Albin.

La différence de flux thermique est mesurée entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence. Ces creusets sont placés sur un plateau métallique en contact avec des capteurs permettant la mesure du flux thermique. Le signal sortant est enregistré en volt et peut être exprimé en watts après l'étalonnage en enthalpie impliquant la fusion de corps purs.

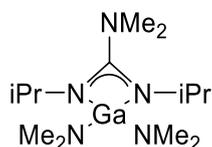
La canne est suspendue dans le four étanche par un système de flexions, permettant ainsi le contrôle de changement de masse simultané.

Une masse comprise entre 10 et 20 mg est placée dans un creuset de 70 µL en alumine en boîte à gants. Un système de mise sous cloche est utilisé le transfert. Une rampe de 10 °C/min est utilisé lors des analyses. L'acquisition des données a été effectuée via le logiciel Calisto fourni par Setaram et traité via le logiciel Origin.

6.2 Complexes guanidines de gallium

6.2.1 Synthèses des complexes guanidines **G1** et **G2**

(iPrNCNMe₂NiPr)Ga(NMe₂)₂ (**G1**)

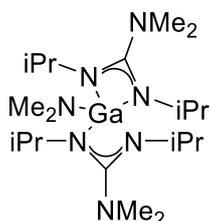


Ga₂(NMe₂)₆ (1010,0 mg ; 2,5 mmol ; 1,0 eq.) est solubilisé dans 10 mL de pentane. Une solution de 1,3-diisopropylcarbodiimide (0,8 mL ; 5,1 mmol ; 2,0 eq.) dans 2 mL de pentane est ajoutée goutte à goutte et la solution formée est agitée sur la nuit à température ambiante. Après avoir filtré et concentré la solution, le produit précipite sur la nuit à -18 °C donnant un solide blanc qui est finalement séché sous vide (0,62 g ; 75%).

RMN ¹H (C₆D₆): δ 3,27 (h, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, 2H, NHCMe₂); 3,07 (s, 12H, Ga[NMe₂]₂); 2,28 (s, 6H, CNMe₂); 1,04 (d, ³J_{H-H} = 6,3 Hz, 12H, HCMe₂)

RMN ¹³C (C₆D₆): δ 167,78 (s, NCN); 45,36 (HCNMe₂); 42,64 (s, Ga[NMe₂]₂); 38,95 (s, CNMe₂); 24,59 (s, HCMe₂)

(iPrNCNMe₂NiPr)Ga(NMe₂)₂ (**G2**)

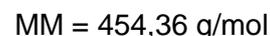
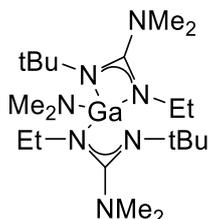


Ga₂(NMe₂)₆ (808 mg ; 2 mmol ; 1,0 eq.) est solubilisé dans 10 mL de pentane. Une solution de 1,3-diisopropylcarbodiimide (1,2 mL ; 8 mmol ; 4,0 eq.) dans 2 mL de pentane est ajoutée goutte à goutte et la solution formée est agitée sur la nuit à température ambiante. Après avoir filtré et concentré la solution, le produit précipite sur la nuit à -18 °C donnant un solide blanc qui est finalement séché sous vide (1,14 g ; 62%).

RMN ¹H (C₆D₆): δ 3,58 (m, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, 4H, NHCMe₂); 2,95 (s, 6H, GaNMe₂); 2,53 (s, 12H, CNMe₂); 1,36 (d, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, 24H, NHCMe₂)

RMN ¹³C (C₆D₆): δ 167,76 (NCN); 46,75 (HCNMe₂); 42,01 (GaNMe₂); 40,08 (CNMe₂); 24,99 (HCMe₂)

6.2.2 Synthèse des complexes des complexes guanidines **G4**, **G5** et **G6**



Synthèse du complexe **G5** : $\text{Ga}_2(\text{NMe}_2)_6$ (202 mg ; 0,5 mmol ; 1,0 eq.) est solubilisé dans 10 mL de pentane. Le 1-terbutyl-3-ethylcarbodiimide (0,3 mL ; 2 mmol ; 4,0 eq.) est ajouté goutte à goutte via une seringue et la solution formée est agitée sur la nuit à température ambiante. Après évaporation, le produit est analysé par RMN ^1H sans possibilité d'être isolé.

RMN ^1H (C_6D_6): δ 3,15 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, 4H, CH_2Me); 2,99 (s, 6H, GaNMe_2); 2,52 (s, 12H, CNMe_2), 1,38 (s, 18H, CMe_3); 1.10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, 6H, CH_2Me)

6.2.3 Protocole type pour l'étude de la formation des complexes **G1**, **G2** et **G3**

$\text{Ga}_2(\text{NMe}_2)_6$ (4 mg, 0,01 mmol) est placé dans un tube de Young en boîte à gant. Une solution de 1,3-diisopropylcarbodiimide (5 mg, 0,04 mmol, 4 eq.) dans 0,8 mL de benzène deutéré C_6D_6 . La première analyse RMN ^1H réalisée à la sortie de la boîte à gant, constitue t0. Le tube de Young est placé ensuite à température ambiante ou chauffé suivant les traitements thermiques appliqués.

6.2.4 Protocole type de de l'étude de stabilité thermique des complexes **G1** et **G2**

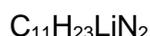
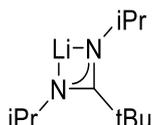
Le complexe **G2** (213,6 mg) est placé dans un appareil à sublimation. Le produit est mis sous vide dynamique ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) pendant 30 min avant de commencer à chauffer sous vide statique en utilisant un mélange acétone + glace carbonique pour refroidir. Le produit sublimé est récupéré en boîte à gant (127 mg) et analysé par RMN ^1H .

6.3 Complexes amidinates de gallium

6.3.1 Synthèse des complexes amidinates de lithium

Une solution du carbodiimide (jusqu'à 40 mmol) correspondant et de diéther (0,8 mol/L) dans un schlenk est refroidie à 0°C. Un équivalent d'organolithien correspondant est ajouté goutte à goutte à la solution et celle-ci est laissée revenir à température ambiante. Après 30 min, le solvant est évaporé sous vide laissant un solide. Ce dernier est lavé (ou non) avec du pentane avant d'être mis à sécher sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) une nuit.

(iPrNCtBuNiPr)Li (L1Li)

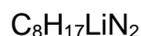
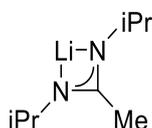


Le protocole général est appliqué en utilisant le diisopropyl carbodiimide (2,5 mL dans 20 mL Et_2O ; 15,8 mmol ; 1,0 eq.) et le tert-butyllithium (9,4 mL ; 16,0 mmol ; 1,0 eq.). Après un lavage au pentane, ce dernier est isolé comme un solide jaunâtre (2,56 g ; 85%).

RMN ^1H (THF- d_8): δ 3,89 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 5,9$ Hz, 2H, NHCMe_2); 1,11 (s, 9H, CtBu); 0,92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,0$ Hz, 12H, HCMe_2)

RMN ^{13}C (THF- d_8): δ 168,04 (s, NCtBuN); 46,63 (s, HCMe_2); 39,46 (s, CMe_3); 31,12 (s, HCMe_2); 26,44 (s, CMe_3)

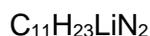
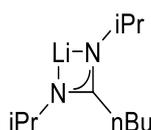
(iPrNCMeNiPr)Li (L2Li)



Le protocole général est appliqué en utilisant le diisopropyl carbodiimide (1,6 mL dans 12 mL Et_2O ; 10,3 mmol ; 1,0 eq.) et le methyllithium (10,0 mL ; 16,0 mmol ; 1,5 eq.). Après un lavage au pentane (3x15 mL), ce dernier est isolé comme un solide blanc (1,42 g ; 93%).

RMN ^1H (THF- d_8): δ 3,43 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 6,2$ Hz, 2H, NHCMe_2); 1,73 (s, 3H, CMe); 0,93 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$ Hz, 12H, HCMe_2)

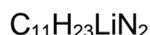
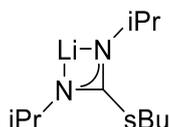
RMN ^{13}C (THF- d_8): δ 168,71 (s, NCMeN); 47,77 (s, HCMe_2); 27,60 (s, HCMe_2); 10,57 (s, CMe)

(iPrNCnBuNiPr)Li (L3Li)

Le protocole général est appliqué en utilisant le diisopropyl carboddiimidecarbodiimide (2,5 mL dans 20 mL Et₂O ; 16,1 mmol ; 1,0 eq.) et le n-butyllithium (10,1 mL ; 16,2 mmol ; 1,0 eq.). Après un lavage au pentane (3x15 mL), ce dernier est isolé comme un solide blanc (1,80 g ; 59%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,46 (m, ³J_{H-H} = 6,1 Hz, 2H, NCHMe₂); 2,21 (t, ³J_{H-H} = 7,8 Hz, 2H, CCH₂CH₂); 1,41 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂Me); 0,95 (dt, 15H, HCMe₂, H₂CMe)

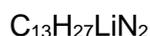
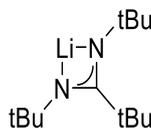
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 172,30 (s, NCnBuN); 47,58 (s, NHCMe₂); 32,62 (s, CCH₂CH₂Et); 27,90 (s, HCMe₂); 26,01 (s, CH₂CH₂Et); 24,53 (s, CH₂CH₂Me); 14,56 (s, CH₂Me)

(iPrNCsBuNiPr)Li (L4Li)

Le protocole général est appliqué en utilisant le diisopropyl carboddiimidecarbodiimide (2,5 mL dans 20 mL Et₂O ; 16,1 mmol ; 1,0 eq.) et le sec-butyl lithium (9,5 mL ; 15,2 mmol ; 0,9 eq.). Après un lavage au pentane, ce dernier est isolé comme un solide jaunâtre (2,24 g ; 73%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,87 (s br, 1H); 3,37 (s br, 1H); 2,84 (sext, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, 1H, CHC(Me)CH₂); 1,73 (m, 1H, HC(Me)CH₂Me); 1,56 (m, 1H, HC(Me)CH₂Me); 1,20 (d, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 3H, HCMe₂); 0,91 (m, 15H, HCMe₂, CH₂Me)

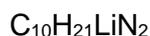
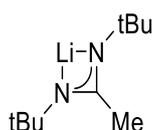
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 173,52 (s, NCsBuN); 47,66 (br s, HCMe₂); 45,96 (br s, HCMe₂); 35,51 (s, HCMe₂); 29,13 (s, HCMe₂); 28,28 (br s, CC(Me)Et); 27,81 (s, CMe); 19,49 (s, CCH₂Me); 13,84 (s, CH₂Me)

(tBuNCtBuNtBu)Li (L5Li)

Le protocole général est appliqué en utilisant le diterbutyl carboddiimidecarbodiimide (2,5 mL dans 20 mL Et₂O ; 13,0 mmol ; 1,0 eq.) et le tert-butyllithium (7,6 mL ; 12,9 mmol ; 1,0 eq.). Ce dernier est isolé comme un solide blanc (1,39 g ; 49%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 1,29 (s, 18H, NtBu), 1,15 (s, 9H, CtBu)

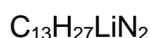
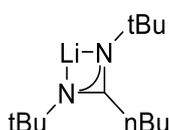
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 163,23 (s, NtBuN); 52,56 (s, CMe₃); 39,10 (s, NtBuN); 33,34 (s, NtBuN); 31,93 (s, CMe₃)

(tBuNCMeNtBu)Li (L6Li)

Le protocole général est appliqué en utilisant le diterbutyl carbodiimide (2,5 mL dans 20 mL Et₂O ; 13,0 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (8,1 mL ; 13,0 mmol ; 1,0 eq.). Après un lavage au pentane (3x15 mL), ce dernier est isolé comme un solide blanc (1,38 g ; 60%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 1,94 (s, 3H, CMe₂); 1,11 (s, 18H, CMe₃)

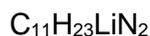
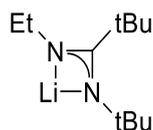
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 169,01 (s, NCN); 50,36 (s, NCMe₃); 34,16 (s, CMe₃); 19,15 (s, CMe)

(tBuNCnBuNtBu)Li (L7Li)

Le protocole général est appliqué en utilisant le diterbutyl carbodiimidecarbodiimide (2,0 mL dans 20 mL Et₂O ; 10,4 mmol ; 1,0 eq.) et le n-butyllithium (6,5 mL ; 10,4 mmol ; 1,0 eq.). Ce dernier est isolé comme un solide blanc (1,51 g ; 67%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 2,29 (t, 2H, CCH₂CH₂); 1,66 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1,33 (m, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 2H, CH₂CH₂Me); 1,12 (s, 18H, NtBu); 0,91 (t, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, 3H, CH₂Me)

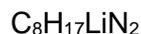
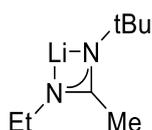
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 174,20 (s, NCnBuN); 50,88 (s, NCMe₃); 34,78 (s, CMe₃); 33,81 (s, CCH₂CH₂Et); 32,98 (s, CH₂CH₂Et); 24,89 (s, CH₂CH₂Me); 14,41 (s, CH₂Me)

(tBuNCtBuNEt)Li (L8Li)

Le protocole général est appliqué en utilisant le 1-tert-butyl-3-éthylcarbodiimide (0,9 mL dans 10 mL Et₂O ; 5,8 mmol ; 1,0 eq.) et le tert-butyllithium (3,6 mL ; 6,1 mmol ; 1,1 eq.). Après un lavage au pentane (3x15 mL), ce dernier est isolé comme un solide blanc (0,97 g ; 88%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,56 (q, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, 2H, NCH₂Me); 1,34 (s, 9H, NtBu); 1,15 (s, 9H, CtBu); 1,05 (t, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, 3H, CH₂Me)

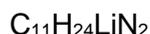
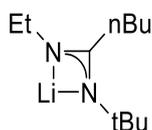
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 158,25 (s, NCtBuN); 50,89 (s, NCMe₃); 43,64 (s, NCH₂Me); 38,55 (s, CMe₃); 29,24 (s, NCMe₃); 29,99 (s, CMe₃); 18,92 (s, CH₂Me)

(tBuNCMeNEt)Li (L9Li)

Le protocole général est appliqué en utilisant le 1-tert-Butyl-3-ethylcarbodiimide (4,95 g dans 50 mL Et₂O ; 39,2 mmol ; 1,0 eq.) et le methyllithium (24,5 mL ; 39,2 mmol ; 1,0 eq.). Ce dernier est isolé comme un solide blanc (5,18 g ; 89%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,05 (q, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, 2H, NCH₂Me); 1,85 (s, 3H, CMe); 1,14 (s, 9H, NtBu); 0,94 (t, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, 3H, CH₂Me)

RMN ¹³C (THF-d₈): δ 170,83 (s, NCMEN); 50,69 (s, NCM₃); 42,58 (s, NCH₂Me); 33,84 (s, CM₃); 19,71 (s, CMe); 15,30 (s, CH₂Me)

(tBuNCnBuNEt)Li (L10Li)

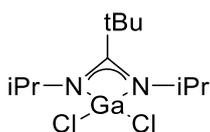
Le protocole général est appliqué en utilisant le 1-tert-butyl-3-éthylcarbodiimide (2 mL dans 16 mL Et₂O ; 12,9 mmol ; 1,0 eq.) et le n-butyllithium (5,2 mL ; 13,0 mmol ; 1,0 eq.). Ce dernier est isolé comme un solide jaunâtre (2,01 g ; 82%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,08 (q, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, 2H, NCH₂Me); 2,30 (t, 2H, CCH₂CH₂); 1,52 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1,36 (m, ³J_{H-H} = 7,6 Hz, 2H, CH₂CH₂Me); 1,14 (s, 9H, NtBu); 0,95 (tt, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 6H, CH₂Me)

RMN ¹³C (THF-d₈): δ 174,54 (s, NCnBuN); 50,87 (s, NCM₃); 41,87 (s, NCH₂Me); 34,35 (s, CM₃); 31,82 (s, CCH₂CH₂); 29,77 (s, CH₂CH₂CH₂); 24,73 (s, CH₂CH₂Me); 20,65 (s, NCH₂Me); 14,38 (s, CH₂Me)

6.3.2 Synthèse des complexes amidinates de gallium chlorés

Une solution de l'amidinate (jusqu'à 4 mmol) correspondant et de solvant (THF ou Et₂O ; 0,20 mmol/L) dans un schlenk est refroidie à -78 °C. Une solution de GaCl₃ et le même solvant utilisé précédemment dans un schlenk, refroidie, est ajoutée lentement à la précédente via une canule. La nouvelle mixture est agitée et laissée revenir à TA sur la nuit. Le solvant éliminé par évaporation sous vide, le complexe amidinate de gallium chloré désiré et le sel de lithium sont séchés sous vide. Le complexe de gallium est purifié soit par sublimation/distillation ou par extraction avec du toluène.

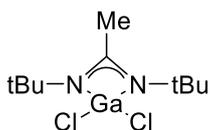
(iPrNCtBuNiPr)GaCl₂ (L1GaCl₂)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (iPrNCtBuNiPr)Li (652 mg dans 10 mL Et₂O ; 3,4 mmol ; 0,9 eq.) et le GaCl₃ (701 mg dans 10 mL de Et₂O 3,7 mmol ; 1,0 eq.). Le complexe amidinate de gallium chlorés est purifié par sublimation (100 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (1,00 g ; 90%).

RMN ¹H (C₆D₆): δ 3,71 (m, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, 2H, NHCM₂); 1,04 (d, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, 12H, HCM₂); 0,84 (s, 9H, CtBu)

RMN ¹H (THF-d₈): δ 4,26 (m, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, 2H, NHCM₂); 1,45 (s, 9H, CtBu); 1,17 (d, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, 12H, HCM₂)

RMN ¹³C (THF-d₈): δ 179,59 (s, NCtBuN); 47,63 (s, NHCM₂); 38,54 (s, CCM₃); 28,63 (s, CMe₃); 25,76 (s, HCM₂)

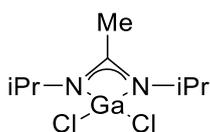
(tBuNCMeNtBu)GaCl₂ (L6GaCl₂)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (tBuNCMeNtBu)Li (800,4 mg dans 20 mL THF ; 4,5 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (815,4 mg dans 20 mL de THF ; 4,6 mmol ; 1,0 eq.). Le complexe amidinate de gallium chlorés est purifié par sublimation (85 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (0,96 g ; 68%).

RMN ¹H (C₆D₆): δ 1,52 (s, 3H, CMe); 1,01 (s, 18H, CtBu)

RMN ¹H (THF-d₈): δ 2,35 (s, 3H, CMe); 1,31 (s, 18H, NtBu)

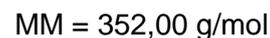
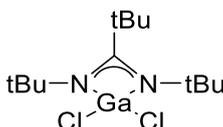
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 175,95 (s, NCM₂N); 53,15 (s, NCM₃); 31,44 (s, CMe₃); 16,98 (s; CMe)

(iPrNCMeNiPr)GaCl₂ (L2GaCl₂)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (iPrNCMeNiPr)Li (400,8 mg dans 10 mL THF ; 2,6 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (481,3 mg dans 10 mL de THF ; 2,7 mmol ; 1,0 eq.). Le complexe amidinate de gallium chlorés est purifié par sublimation (50 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (0,38 g ; 55%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,70 (m, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, 2H, NHCMe₂); 2,08 (s, 3H, CMe); 1,12 (d, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, 12H, HCMe₂)

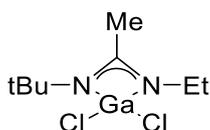
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 174,62 (s, NCMEN); 46,96 (s, NHCMe₂); 24,91 (s, HCMe₂); 11,30 (s, CMe)

(tBuNCtBuNtBu)GaCl₂ (L5GaCl₂)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (tBuNCtBuNtBu)Li (499,3 mg dans 10 mL THF ; 2,3 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (426,8 mg dans 5 mL de THF ; 2,4 mmol ; 1,0 eq.). Le complexe amidinate de gallium chloré est purifié par sublimation (100 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (78,5 mg). Le reste est extrait au toluène (233,3 mg ; 68%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 1,52 (s, 4,5H); 1,51 (s, 9H); 1,48 (s, 4,5H); 1,45 (s, 9H)

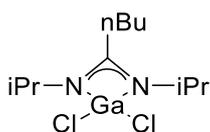
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 185,00 (s, NCtBuN); 57,51 (s, NCM₃); 57,04 (s, NCM₃); 56,82 (s, CNCMe₃); 34,48 (s, NCM₃CtBu); 31,87 (s, CCMe₃); 31,45 (s, NCM₃); 31,25 (s, CCMe₃)

(tBuNCMeNEt)GaCl₂ (L9GaCl₂)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (tBuNCMeNEt)Li (337,8 mg dans 20 mL THF ; 2,3 mmol, 1,0 eq.) et le GaCl₃ (400,6 mg dans 8 mL de THF ; 2,3 mmol ; 1,0 eq.). Le complexe amidinate de gallium chlorés est purifié par sublimation (70 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (403,0 mg ; 63%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,14 (q, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 2H, NCH₂Me); 2,13 (s, 3H, CMe); 1,29 (s, 9H, NtBu); 1,06 (t, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, 3H, CH₂Me)

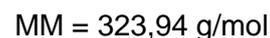
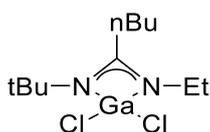
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 173,37 (s, NCMEN); 52,81 (s, NCM₃); 39,48 (NCH₂Me); 31,36 (CM₃), 17,56 (s, CH₂Me); 13,70 (s, CMe)

(iPrNCnBuNiPr)GaCl₂ (L3GaCl₂)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (iPrNCnBuNiPr)Li (444,0 mg dans 15 mL THF ; 2,3 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (411,5 mg dans 10 mL de THF ; 2,3 mmol ; 1,0 eq.). Le complexe amidinate de gallium chlorés est purifié par sublimation (80 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (375,0 mg ; 50%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,73 (m, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, 2H, NHCM₂); 2,44 (t, 3H, CCH₂CH₂); 1,59 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1,47 (m, 2H, CH₂CH₂Me); 1,13 (d, ³J_{H-H} = 6,3 Hz, 12H, HCM₂); 0,98 (t, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 3H, CH₂Me)

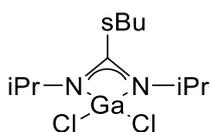
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 172,19 (s, NCnBuN); 47,47 (NHCM₂); 32,50 (s, CCH₂CH₂); 27,79 (s, HCM₂); 25,90 (s, CH₂CH₂CH₂); 24,42 (s, CH₂CH₂Me); 14,44 (s, CH₂Me)

(tBuNCnBuNEt)GaCl₂ (L10GaCl₂)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (tBuNCnBuNEt)Li (310,7 mg dans 14 mL toluène ; 1,6 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (299,6 mg dans 7 mL de toluène ; 1,7 mmol ; 1,0 eq.). Le complexe amidinate de gallium chlorés est purifié par distillation (50 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner une huile transparente (155,5 mg ; 29%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,17 (q, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, 2H, NH₂CM₂); 2,49 (t, 2H, CCH₂CH₂); 1,61 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1,48 (m, 2H, H₂CCH₂Me); 1,31 (s, 9H, CM₃); 1,10 (t, 3H, H₂CM₂); 0,98 (t, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, 3H, CH₂Me)

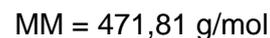
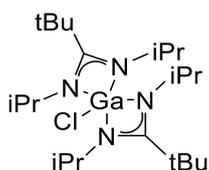
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 177,04 (NCnBuN); 53,12 (NCMe₃); 39,72 (CCH₂CH₂); 31,92 (CM₃); 30,14 (CCH₂CH₂); 28,12 (CH₂CH₂CH₂); 24,09 (CH₂CH₂Me); 17,71 (H₂CM₂); 14,02 (CH₂CH₂Me)

(iPrNCsBuNiPr)GaCl₂ (L4GaCl₂)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (iPrNCsBuNiPr)Li (400,3 mg dans 15 mL THF ; 2,1 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (377,1 mg dans 7 mL THF ; 2,1 mmol ; 1,0 eq.). Le complexe amidinate de gallium chlorés est purifié par extraction au toluène pour donner un solide blanc (560,3 mg ; 82%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,87 (m, ³J_{H-H} = 6,1 Hz, 2H, NHCMe₂); 2,84 (m, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CHC(Me)CH₂, 1H); 1,73 (m, 2H, CCH(Me)CH₂Me); 1,33 (d, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 3H, CCH(Me)CH₂); 1,13 (m, 12H, HCMe₂); 1,01 (t, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 3H, CH₂Me)

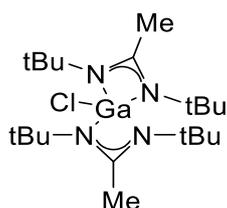
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 179,28 (NCsBuN); 47,33 (NHCMe₂); 35,71 (CCH(Me)CH₂); 27,43 (CCH(Me)CH₂Me); 25,50 (HCMe₂), 25,45 (HCMe₂); 17,18 (CCH(Me)CH₂); 12,82 (H₂CMe)

(iPrNCtBuNiPr)₂GaCl (L1₂GaCl)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (iPrNCtBuNiPr)Li (1036,8 mg dans 20 mL THF ; 5,4 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (479,9 mg dans 10 mL THF ; 2,7 mmol ; 0,5 eq.). Le complexe bis-amidinate de gallium chloré est purifié par sublimation (120 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (480,9 mg ; 37%). L'analyse RMN ¹H révèle des pics inconnus après sublimation.

RMN ¹H (THF-d₈): δ 4,30 (m, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, 4H, NHCMe₂); 1,42 (s, 18H, CtBu); 1,28 (d, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, 24H, HCMe₂)

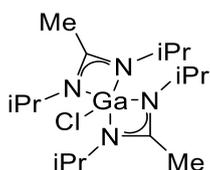
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 175,97 (s, NCtBuN); 46,52 (s, NHCMe₂); 38,33 (s, CMe₃); 29,12 (s, HCMe₂); 24,33 (s, CMe₃)

(tBuNCMeNtBu)₂GaCl (L6₂GaCl)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (tBuNCMeNtBu)Li (401,1 mg dans 18 mL THF ; 2,3 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (203,5 mg dans 6 mL THF ; 1,2 mmol ; 0,5 eq.). Le complexe bis-amidinate de gallium chloré est purifié par sublimation (150 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (162,4 mg ; 32%). Le complexe mono-amidinate de gallium chlorés est l'impureté principale de la réaction.

RMN ¹H (THF-d₈): δ 2,20 (s, 6H, CMe); 1,37 (s, 36H, NtBu)

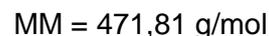
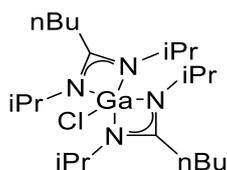
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 170,46 (s, NCMEN); 52,83 (s, NCM₃); 31,92 (s, CM₃); 18,99 (CMe)

(iPrNCMeNiPr)₂GaCl (L2₂GaCl)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (iPrNCMeNiPr)Li (367,5 mg dans 20 mL THF ; 2,5 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (218,6 mg dans 9 mL THF ; 1,2 mmol ; 0,5 eq.). Le complexe bis-amidinate de gallium chloré est purifié par sublimation (115 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (300,0 mg ; 62%).

RMN ¹H (C₆D₆): δ 3,43 (m, ³J_{H-H} = 6,7 Hz, 4H, NHCMe₂); 1,40 (s, 6H, CMe); 1,26 (d, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, 24H, HCMe₂)

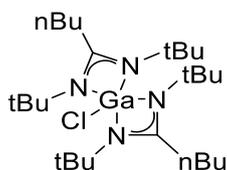
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 170,35 (s, NCMEN); 47,46 (s, NHCMe₂); 24,98 (s, HCMe₂); 11,69 (s, CMe)

(iPrNCnBuNiPr)₂GaCl (L₃GaCl)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (iPrNCnBuNiPr)Li (297,6 mg dans 15 mL THF ; 1,6 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (139,2 mg dans 6 mL THF ; 0,8 mmol ; 0,5 eq.). Le complexe bis-amidinate de gallium chloré est purifié par extraction pour donner une huile jaunâtre (232,5 mg ; 62%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,66 (m, ³J_{H-H} = 6,7 Hz, 4H, NHCMe₂); 2,31 (t, 3H, CCH₂CH₂); 1,47 (m, 8H, CH₂CH₂CH₂Me); 1,20 (d, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, 24H, HCMe₂); 0,95 (t, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, 3H, CH₂Me)

RMN ¹³C (THF-d₈): δ 173,16 (s, NCnBuN); 47,40 (s, NHCMe₂); 30,46 (s, CCH₂CH₂); 25,97 (s, CH₂CH₂CH₂); 25,33 (s, HCMe₂); 24,09 (s, CH₂CH₂Me); 14,25 (s, CH₂Me)

(tBuNCnBuNtBu)₂GaCl (L₇GaCl)

Le protocole général est appliqué en utilisant l'amidinate (tBuNCnBuNtBu)Li (1139,7 mg dans 20 mL THF ; 5,2 mmol ; 1,0 eq.) et le GaCl₃ (461,7 mg dans 9 mL THF ; 2,6 mmol ; 0,5 eq.). Le complexe bis-amidinate de gallium chloré est purifié par extraction pour donner une huile transparente (1105,0 mg ; 73%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 2,52 (t, 4H, CCH₂CH₂); 1,73 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂); 1,39 (m, 40H, CH₂CH₂Me, NtBu); 0,95 (t, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 6H, CH₂Me)

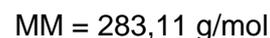
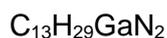
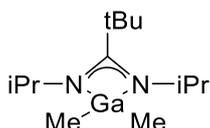
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 174,72 (s, NCnBuN); 53,54 (s, NCMe₃); 32,68 (s, CMe₃); 31,91 (s, CCH₂CH₂); 31,66 (s, CH₂CH₂CH₂); 24,16 (s, CH₂CH₂Me); 14,09 (s, CH₂Me)

6.3.3 Synthèse des complexes amidinates de gallium méthylés

Protocole A : Une solution du complexe amidinate de gallium chlorés purifié correspondant et de solvant (THF ou Et₂O ; 0,20 mmol/L) dans un schlenk est refroidie à -78 °C. Du methylolithium (1,6M dans Et₂O ; 1 ou 2 eq.) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue. Le mélange revenu à température ambiante, est agité sur la nuit. Le solvant est éliminé par évaporation sous vide à température ambiante ou à -40 °C. Le complexe amidinate de gallium méthylé désiré est directement distillé ou séché au préalable sous vide avant purification par sublimation/distillation ou par extraction.

Protocole B : Le complexe amidinate de gallium chlorés non séparé du sel de lithium, est remis en solution (Et_2O ou THF ; 0,20 mmol/L) dans un schlenk et est refroidie à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Du méthyllithium (1,6M dans Et_2O ; 1 ou 2 eq.) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue. Le mélange revenu à température ambiante, est agité sur la nuit. Le solvant est éliminé par évaporation sous vide à $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Le complexe amidinate de gallium méthylé désiré est enfin directement distillé.

(iPrNCtBuNiPr)GaMe₂ (L1GaMe₂)



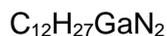
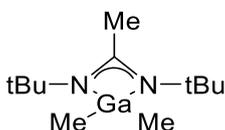
Le protocole général (A) est appliqué en utilisant le complexe amidinate de gallium chlorés (iPrNCtBuNiPr)GaCl₂ (467,5 mg dans 10 mL THF ; 1,4 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (1,9 mL ; 3,0 mmol ; 2,1 eq.). Le complexe amidinate de gallium méthylés est séché avant sublimation ($50\text{ }^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-2}$ mbar) pour donner un solide blanc (140,5 mg ; 34%).

RMN ¹H (C₆D₆): δ 3,97 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$ Hz, 2H, NHCM₂); 1,11 (s, 9H, CMe₃); 1,03 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$ Hz, 12H, HCM₂); 0,14 (s, 6H, GaMe₂)

RMN ¹H (THF-d₈): δ 4,17 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$ Hz, 2H, NHCM₂); 1,37 (s, 9H, CMe₃); 1,02 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$ Hz, 12H, HCM₂); -0,33(s, 6H, GaMe₂)

RMN ¹³C (THF-d₈): δ 175,03 (s, NCtBuN); 47,13 (NHCM₂); 40,28 (s, CMe₃); 30,12 (s, HCM₂); 26,66 (s, CMe₃); -4,89 (s, GaMe₂)

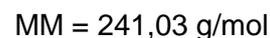
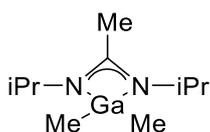
(tBuNCMeNtBu)GaMe₂ (L6GaMe₂)



Le protocole général (A) est appliqué en utilisant le complexe amidinate de gallium chlorés (tBuNCMeNtBu)GaCl₂ (230,6 mg dans 10 mL Et_2O ; 0,7 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (1,6 mL ; 1,6 mmol ; 2,2 eq.). Le diethylether est évaporé sous vide à $-40\text{ }^\circ\text{C}$ et le complexe amidinate de gallium méthylés est isolé par distillation pour donner une huile transparente (98,0 mg ; 49%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 2,12 (s, 3H, CMe); 1,19 (s, 18H, NtBu); -0,34 (s, 6H, GaMe₂)

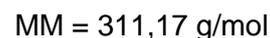
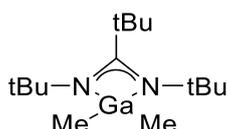
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 169,59 (s, NCM₂N); 51,41 (s, NCM₂); 31,92 (s, CMe₃); 17,91 (s, CMe); -6,03 (s, GaMe₂)

(iPrNCMeNiPr)GaMe₂ (L2GaMe₂)

Le protocole général (A) est appliqué en utilisant le complexe amidinate de gallium chlorés (iPrNCMeNiPr)GaCl₂ (209,4 mg dans 10 mL Et₂O ; 0,7 mmol, 1,0 eq.) et le méthyllithium (1,6 mL ; 1,6 mmol ; 2,2 eq.). Le diethylether est évaporé sous vide à -40 °C et le complexe amidinate de gallium méthylés est isolé par distillation pour donner une huile transparente (98,0 mg ; 55%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,58 (m, ³J_{H-H} = 6,3 Hz, 2H, NHCMe₂); 1,87 (s, 3H, CMe); 1,00 (d, ³J_{H-H} = 6,3 Hz, 12H, HCMe₂); -0,32 (s, 6H, GaMe₂)

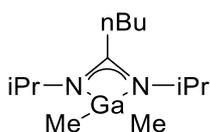
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 169,29 (s, NCMEN); 46,39 (s, NHCMe₂); 25,79 (s, HCMe₂); 10,70 (s, CMe); -5,43 (s, GaMe₂)

(tBuNCtBuNtBu)GaMe₂ (L5GaMe₂)

Le protocole général (A) est appliqué en utilisant le complexe amidinate de gallium chlorés (tBuNCtBuNtBu)GaCl₂ (233,3 mg dans 10 mL THF ; 0,7 mmol ; 1,0 eq) et le méthyllithium (0,9 mL ; 1,4 mmol ; 2,2 eq.). Le complexe amidinate de gallium méthylés est séché avant distillation (75 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner une huile transparente (85,0 mg ; 41%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 1,45 (s, 9H, CtBu); 1,37 (s, 18H, NtBu); -0,32 (s, 6H, GaMe₂)

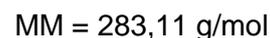
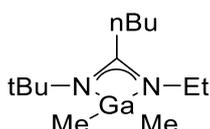
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 178,06 (s, NCtBuN); 54,48 (s, NCM₃); 38,20 (s, C_CMe₃); 34,72 (NCMe₃); 32,51 (s, CCMe₃); -3,73 (s, GaMe₃)

(iPrNCnBuNiPr)GaMe₂ (L3GaMe₂)

Le protocole général (A) est appliqué en utilisant le complexe amidinate de gallium chlorés (iPrNCnBuNiPr)GaCl₂ (298,6 mg dans 10 mL THF ; 0,7 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (1,2 mL ; 1,9 mmol ; 2,1 eq.). Le complexe amidinate de gallium méthylés est séché avant distillation (50 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner une huile transparente (83,0 mg ; 29%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,61 (m, ³J_{H-H} = 6,3 Hz, 2H, NH₂Me₂); 2,27 (t, 2H, CCH₂CH₂); 1,53 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1,43 (m, 2H, CH₂CH₂Me); 1,01 (d, 12H, H₃CMe₂); 0,96 (t, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 3H, CH₂Me); -0,32 (s, 6H, GaMe₂)

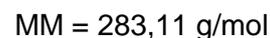
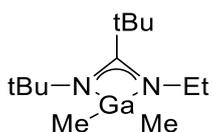
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 172,20 (s, NCnBuN); 46,35 (s, NH₂Me₂); 30,87 (s, CCH₂CH₂); 26,24 (s, H₃CMe₂); 25,56 (s, CH₂CH₂CH₂); 23,99 (s, CH₂CH₂Me); 14,35 (s, CH₂Me); -5,25 (s, GaMe₂)

(tBuNCnBuNEt)GaMe₂ (L10GaMe₂)

Le protocole général (A) est appliqué en utilisant le complexe amidinate de gallium chlorés (tBuNCnBuNEt)GaCl₂ (244,7 mg dans 7 mL THF ; 0,8 mmol, 1,0 eq.) et le méthyllithium (1,0 mL ; 1,6 mmol ; 2,1 eq.). Le complexe amidinate de gallium méthylés est séché avant distillation (40 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner une huile transparente (63,2 mg ; 30%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,14 (m, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 2H, NCH₂Me); 2,35 (t, 2H, CCH₂CH₂); 1,57 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1,44 (m, 2H, CH₂CH₂Me); 1,20 (s, 9H, N₃tBu); 1,01 (t, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 3H, NCH₂Me); 0,96 (t, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 3H, CH₂Me); -0,35 (s, 6H, GaMe₂)

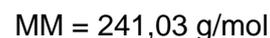
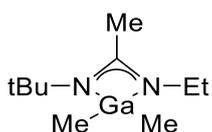
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 173,95 (s, NCnBuN); 51,63 (s, N₃CMe₃); 39,95 (NCH₂Me); 32,62 (s, CMe₃); 30,12 (s, CCH₂CH₂); 29,11 (s, CH₂CH₂CH₂); 24,48 (s, CH₂CH₂Me); 17,64 (s, NCH₂Me); 14,23 (s, CH₂Me); -6,04 (s, GaMe₂)

(tBuNCtBuNEt)GaMe₂ (L8GaMe₂)

Le protocole général (B) est appliqué en utilisant l'amidinate de lithium (tBuNCtBuNEt)Li (400,4 mg dans 10 mL THF ; 2,1 mmol ; 1,0 eq.), le trichlorure de gallium (378,5 mg dans 10 mL THF ; 2,1 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (2,1 mL ; 3,3 mmol ; 1,5 eq.). Le diethylether évaporé à -40°C, le complexe amidinate de gallium méthylés est isolé par distillation (25 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner une huile transparente (158,0 mg ; 27%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,44 (q, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, 2H, NCH₂Me); 1,39 (s, 9H, N*t*Bu); 1,34 (s, 9H, C*t*Bu); 1,01 (t, 3H, CH₂Me); -0,35 (s, 6H, GaMe₂)

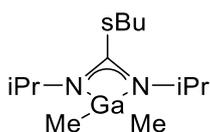
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 177,49 (s, N*t*BuN); 53,32 (NCMe₃); 43,37 (s, NCH₂Me); 38,99 (s, C*t*Me₃); 34,63 (NCMe₃); 30,94 (s, C*t*Me₃); 18,12 (s, CH₂Me); -5,21 (s, GaMe₂)

(tBuNCMeNEt)GaMe₂ (L9GaMe₂)

Le protocole général (B) est appliqué en utilisant l'amidinate de lithium (tBuNCMeNEt)Li (412,0 mg dans 10 mL THF ; 2,8 mmol ; 1,0 eq.), le trichlorure de gallium (490,1 mg dans 10 mL THF ; 2,8 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (2,7 mL ; 4,3 mmol ; 1,6 eq.). Le diethylether évaporé à -40°C, le complexe amidinate de gallium méthylés est isolé par distillation (25 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner une huile transparente (392,7 mg ; 50%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,11 (q, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 2H, NCH₂Me); 1,97 (s, 39H, C*t*Me); 1,20 (s, 9H, N*t*Bu); 1,00 (t, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 3H, CH₂Me); -0,34 (s, 6H, GaMe₂)

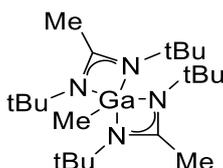
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 170,46 (s, NCMeN); 51,41 (NCMe₃); 40,11 (s, NCH₂Me); 32,12 (s, NCMe₃); 17,35 (C*t*Me); 14,41 (s, CH₂Me); -6,07 (s, GaMe₂)

(iPrNCsBuNiPr)GaMe₂ (L4GaMe₂)

Le protocole général (B) est appliqué en utilisant l'amidinate de lithium (iPrNCsBuNiPr)Li (403,0 mg dans 10 mL THF ; 2,1 mmol ; 1,0 eq.), le trichlorure de gallium (381,4 mg dans 10 mL THF ; 2,2 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (2,1 mL ; 3,4 mmol ; 1,6 eq.). Le diethylether évaporé à -40°C, le complexe amidinate de gallium méthylés est isolé par distillation (25 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner une huile transparente (358,4 mg ; 58%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,76 (m, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, 2H, NHCMe₂); 2,71 (m, ³J_{H-H} = 7,7 Hz, CHC(Me)CH₂, 1H); 1,61 (m, 2H, CCH(Me)CH₂Me); 1,26 (d, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 3H, CCH(Me)CH₂); 1,00 (m, 15H, HCMe₂, CH₂Me); -0,32 (s, GaMe₂)

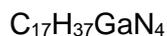
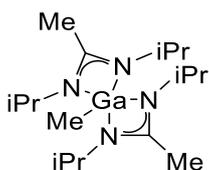
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 174,09 (NCsBuN); 46,50 (NHCMe₂); 35,46 (CCH(Me)CH₂); 28,05 (CCH(Me)CH₂Me); 26,33 (HCMe₂), 26,20 (HCMe₂); 18,08 (CCH(Me)CH₂); 13,22 (H₂CMe); -5,12 (s, GaMe₂)

(tBuNCMeNtBu)₂GaMe (L6₂GaMe)

Le protocole général (B) est appliqué en utilisant l'amidinate de lithium (tBuNCMeNtBu)Li (503,2 mg dans 15 mL THF ; 2,9 mmol ; 1,0 eq.), le trichlorure de gallium (256,3 mg dans 10 mL THF ; 1,5 mmol ; 0,5 eq.) et le méthyllithium (0,9 mL ; 1,4 mmol ; 0,5 eq.). Le solvant évaporé, le complexe bis-amidates de gallium méthylés est purifié par sublimation (90 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (81,0 mg ; 13%). Le complexe mono-amidinate correspondant se formant au cours de la réaction, abaisse le rendement.

RMN ¹H (THF-d₈): δ 2,10 (s, 6H, CMe); 1,31 (s, 36H, NtBu); -0,18 (s, 3H, GaMe)

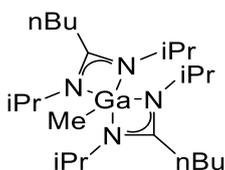
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 167,24 (s, NCMEN); 52,49 (s, NCMe₃); 32,51 (s, CMe₃); 19,71 (s, CMe); 2,50 (s, GaMe)

(iPrNCMeNiPr)₂GaMe (L₂GaMe)

Le protocole général (A) est appliqué en utilisant le complexe bis-amidinate de gallium chloré (iPrNCMeNiPr)₂GaCl (195,0 mg dans 9 mL THF ; 0,5 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (0,3 mL ; 0,5 mmol ; 1,0 eq.). Le complexe bis-amidinate de gallium méthylé est séché avant sublimation (150 °C, 5.10⁻² mbar) pour donner un solide blanc (100,0 mg ; 54%).

RMN ¹H (C₆D₆): δ 3,53 (m, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, 2H, NHCMe₂); 1,52 (s, 6H, CMe); 1,25 (d, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, 12H, HCMe₂); 0,33 (s, 3H, GaMe)

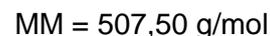
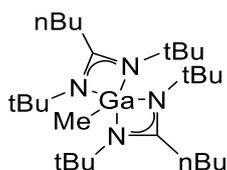
RMN ¹³C (THF-d₈): δ 167,45 (s, NCMEN); 47,54 (s, NHCMe₂); 25,54 (s, HCMe₂); 11,55 (s, CMe); -0,92 (s, GaMe)

(iPrNCnBuNiPr)₂GaMe (L₃GaMe)

Le protocole général (A) est appliqué en utilisant le complexe bis-amidinate de gallium chloré (iPrNCnBuNiPr)₂GaCl (656,4 mg dans 10 mL THF ; 1,4 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (1,0 mL ; 1,6 mmol ; 1,1 eq.). Le complexe bis-amidinate de gallium méthylé est séché avant extraction avec du toluène pour donner une huile jaunâtre (509,4 mg ; 81%).

RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,63 (m, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, 4H, NHCMe₂); 2,27 (t, 2H, CCH₂CH₂); 1,44 (m, 8H, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂Me); 1,15 (d, 24H, HCMe₂); 0,95 (t, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, 6H, CH₂Me); -0,22 (s, 3H, GaMe₂)

RMN ¹³C (THF-d₈): δ 170,41 (s, NCnBuN); 47,48 (s, NHCMe₂); 30,87 (s, CCH₂CH₂); 25,92 (s, HCMe₂); 25,85 (s, CH₂CH₂CH₂); 24,11 (s, CH₂CH₂Me); 14,39 (s, CH₂Me); -0,56 (s, GaMe)

(tBuNCnBuNtBu)₂GaMe (L7₂GaMe)

Le protocole général (A) est appliqué en utilisant le complexe bis-amidinate de gallium chloré (tBuNCnBuNtBu)₂GaCl (475,7 mg dans 10 mL THF ; 0,9 mmol ; 1,0 eq.) et le méthyllithium (0,6 mL ; 1,0 mmol ; 1,1 eq.). Le complexe bis-amidinate de gallium méthylé est séché avant extraction avec du toluène pour donner une huile jaunâtre (242,6 mg ; 53%). L'analyse RMN ¹H a révélé la présence d'impuretés.

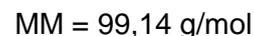
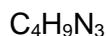
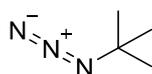
RMN ¹H (THF-d₈): δ 2,32 (t, 4H, CCH₂CH₂); 1,63 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂); 1,35 (m, 40H, CH₂CH₂Me, NtBu); 0,94 (t, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, 6H, CH₂Me); -0,02 (s, 3H, GaMe)

RMN ¹³C (THF-d₈): δ 171,28 (br s, NCnBuN); 53,52 (br s, NCM₃); 32,69 (s, CM₃); 24,38 (s, CCH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂Me); 14,41 (s, CH₂Me); 0,99 (s, GaMe)

6.4 Azoture et complexe triazenides de gallium

Ces composés chimiques doivent être manipulés avec le maximum de protections. Un mur de plexiglas peut être utilisé lors de la synthèse des complexes de triazénures.

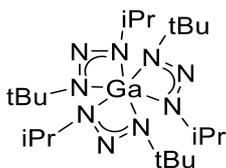
tBuN₃



NaN₃ (3814 mg ; 59 mmol ; 1,0 eq.) est placé dans un schlenk et solubilisé en partie dans de l'eau distillée (53 mL). Une solution de tBuBr (4,6 mL ; 40 mmol ; 0,7 eq.) dans du THF (11 mL) est préparée et ajoutée lentement au mélange NaN₃/H₂O. Ce dernier est porté à faible reflux pendant 1 h (84 °C) et agité à température ambiante pendant 48 h. Le mélange est ensuite extrait au diéthyler (20 mL) et la phase organique, lavée à l'eau (5x5 mL) et séchée sur Na₂SO₄. Enfin, le diéthyler est éliminé sous pression réduite à -40 °C (971 mg ; 24%).

RMN ¹H (CDCl₃): δ 1,25 (s, 9H, NtBu)

RMN ¹³C (THF-d₈): δ 31,72 (s, NCM₃); 26,43 (s, NCM₃)

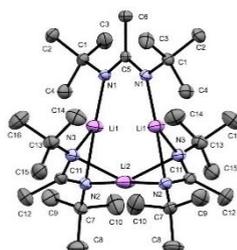
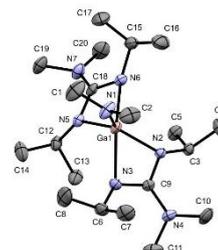
(iPrNNtBu)₃Ga

0,9 mL (2,3 mmol ; 1 eq.) de la solution iPrN₃/DMF (2,5 M DMF) est extraite au diéthylother (10 mL) et lavée à l'eau (3x3 mL). La solution iPrN₃/Et₂O est ensuite séchée sur Na₂SO₄, dégazée et introduite dans un schlenk. Une solution de tBuLi (1,6 M Et₂O) est ajoutée à -78 °C (1,4 mL ; 1,0 eq.). Le mélange est agité et laissé revenir à température pendant 1 h. Une solution de GaCl₃/THF (134,8 mg dans 10 mL ; 0,8 mmol ; 0,33 eq.) est ensuite ajoutée à -78 °C et le mélange obtenu est agité à température ambiante pendant 16 h. Les espèces volatiles sont éliminées sous pression réduite à température ambiante. Le solide restant est purifié par sublimation (système ouvert ; 5.10⁻² mbar) à 85 °C (35 mg ; 9%).

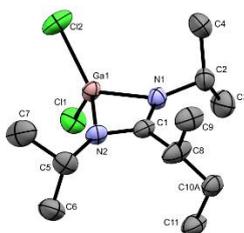
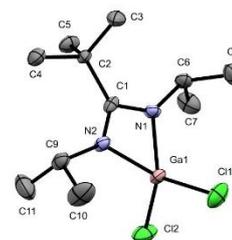
RMN ¹H (THF-d₈): δ 3,79 (m, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, 3H, NCHMe₂); 1,25 (s, 27H, NCM₃); 1,19 (d, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, 18H, NCHMe₂)

RMN ¹³C (THF-d₈): δ 57,53 (s, NCM₃); 53,14 (s, NHCM₂); 30,99 (s, CM₃); 23,90 (s, NHCMe₂)

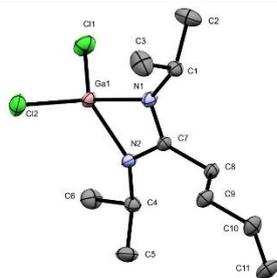
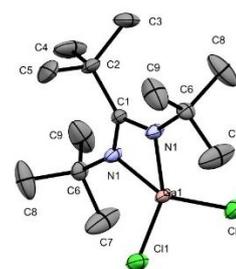
6.5 Données cristallographiques

**L6Li****G2**

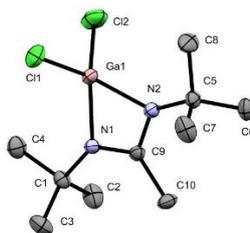
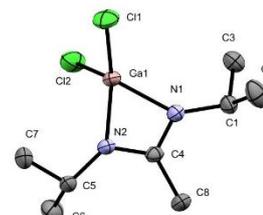
Crystallised from	pentane	pentane
Empirical formula	$C_{30}H_{63}Li_3N_6$	$C_{20}H_{46}GaN_7$
Formula weight [$g\ mol^{-1}$]	30.21	454.36
Crystal color, habit	colourless, plate	colourless, plate
Crystal dimensions [mm]	$0.32 \times 0.2 \times 0.16$	$0.46 \times 0.4 \times 0.2$
Temperature [K]	149.99	150.01
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$C2/c$	$P2_1/n$
Z	8	4
2θ range for cell determination [$^\circ$]	5.39 to 53.462	5.172 to 63.31
Unit cell parameters		
a [\AA]	16.5502(14)	9.2985(8)
b [\AA]	11.7796(10)	16.0936(14)
c [\AA]	19.403(2)	17.4894(16)
α [$^\circ$]	90	90
β [$^\circ$]	114.049(3)	95.347(3)
γ [$^\circ$]	90	90
V [\AA^3]	3454.3(6)	2605.8(4)
D_x [$g\ cm^{-3}$]	1.017	1.158
F(000)	1176.0	984.0
μ [mm^{-1}]	0.059	1.074
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Reflections collected	23662	56813
Symmetry-independent reflections	3662	8747
Data/restraints/parameters	3662/3/202	8747/0/267
Goodness of fit	1.031	1.008
Final R indexes [$ \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0528,$ $wR_2 = 0.1318$	$R_1 = 0.0380$ $wR_2 = 0.0758$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0804$ $wR_2 = 0.1503$	$R_1 = 0.0688$ $wR_2 = 0.0852$
$\Delta\rho$ (max; min) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.44; -0.22	0.35; -0.45

**L4GaCl₂****L1GaCl₂**

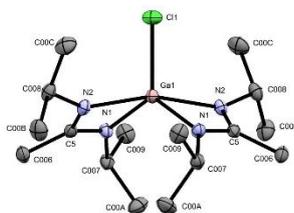
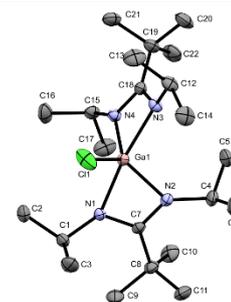
Crystallised from	pentane	Et ₂ O
Empirical formula	C ₁₁ H ₂₃ Cl ₂ GaN ₂	C ₁₁ H ₂₃ GaN ₂
Formula weight [g mol ⁻¹]	323.93	323.93
Crystal color, habit	colourless, plate	colourless, plate
Crystal dimensions [mm ³]	0.38 × 0.32 × 0.1	1.2 × 0.6 × 0.4
Temperature [K]	150.01	150(2)
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/n</i>
Z	4	8
2θ range for cell determination [°]	5.574 to 56.564	2.802 to 60.248
Unit cell parameters		
<i>a</i> [Å]	8.3253(4)	17.4120(7)
<i>b</i> [Å]	12.4177(7)	11.1790(12)
<i>c</i> [Å]	15.2544(7)	17.4180(12)
α [°]	90	90
β [°]	90	113.100(2)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1577.02(14)	3118.6(4)
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1.364	1.380
F(000)	672.0	1344.0
μ [mm ⁻¹]	2.064	2.087
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Reflections collected	7902	9174
Symmetry-independent reflections	3905	9174
Data/restraints/parameters	3905/4/167	9174/0/304
Goodness of fit	1.042	1.149
Final R indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0309 wR ₂ = 0.0745	R ₁ = 0.0371 wR ₂ = 0.0779
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0365 wR ₂ = 0.0776	R ₁ = 0.0558 wR ₂ = 0.0881
Δρ (max; min) [e Å ⁻³]	0.34; -0.30	0.88; -0.68

**L3GaCl₂****L5GaCl₂**

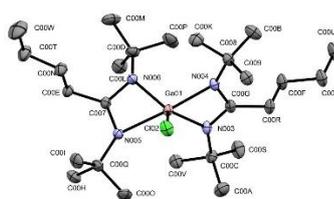
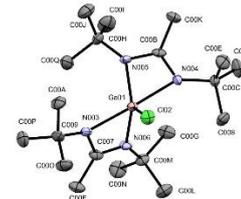
Crystallised from	pentane	pentane
Empirical formula	C ₁₁ H ₂₃ Cl ₂ GaN ₂	C ₁₃ H ₂₇ Cl ₂ GaN ₂
Formula weight [g mol ⁻¹]	323.93	351.98
Crystal color, habit	colourless, plate	colourless, plate
Crystal dimensions [mm ³]	0.8 × 0.6 × 0.08	0.24 × 0.14 × 0.14
Temperature [K]	149.99	149.99
Crystal system	monoclinic	trigonal
Space group	<i>P2₁/c</i>	<i>P3₂21</i>
Z	4	3
2θ range for cell determination [°]	5.286 to 60.068	5.59 to 60.27
Unit cell parameters		
<i>a</i> [Å]	11.1300(14)	9.3037(7)
<i>b</i> [Å]	8.8553(11)	9.3037(7)
<i>c</i> [Å]	15.859(2)	17.0719(14)
α [°]	90	90
β [°]	99.543(4)	90
γ [°]	90	120
<i>V</i> [Å ³]	1541.5(3)	1279.7(2)
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1.396	1.370
F(000)	672.0	552.0
μ [mm ⁻¹]	2.111	1.913
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Reflections collected	24162	48766
Symmetry-independent reflections	4515	2516
Data/restraints/parameters	4515/0/150	2516/0/104
Goodness of fit	1.105	1.064
Final R indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0483, wR ₂ = 0.0839	R ₁ = 0.0197; wR ₂ = 0.0496
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0768 wR ₂ = 0.0960	R ₁ = 0.0209 wR ₂ = 0.0501
Δρ (max; min) [e Å ⁻³]	1.42; -1.01	0.44; -0.31

**L6GaCl₂****L2GaCl₂**

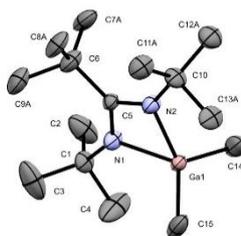
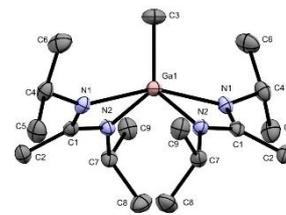
Crystallised from	pentane	pentane
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₁ Cl ₂ GaN ₂	C ₈ H ₁₇ Cl ₂ GaN ₂
Formula weight [g mol ⁻¹]	309.91	281.85
Crystal color, habit	colourless, plate	colourless, plate
Crystal dimensions [mm ³]	0.36 × 0.14 × 0.08	0.6 × 0.36 × 0.3
Temperature [K]	150.0	150.01
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	4	2
2θ range for cell determination [°]	5.228 to 58.256	
Unit cell parameters		
<i>a</i> [Å]	8.1083(10)	7.6891(8)
<i>b</i> [Å]	11.6422(13)	8.1001(9)
<i>c</i> [Å]	15.6810(18)	10.6545(11)
α [°]	90	94.218(4)
β [°]	96.471(4)	90.509(3)
γ [°]	90	102.564(4)
<i>V</i> [Å ³]	1470.8(3)	645.73(12)
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1.400	1.450
F(000)	640.0	288.0
μ [mm ⁻¹]	2.209	2.508
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Reflections collected	22842	3336
Symmetry-independent reflections	3948	3336
Data/restraints/parameters	3948/0/143	3336/0/124
Goodness of fit	1.016	1.081
Final R indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0349 wR ₂ = 0.0731	R ₁ = 0.0384 wR ₂ = 0.0982
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0577 wR ₂ = 0.0840	R ₁ = 0.0493 wR ₂ = 0.1031
Δρ (max; min) [e Å ⁻³]	0.46; -0.53	0.75; -0.54

**L₂GaCl****L₁₂GaCl**

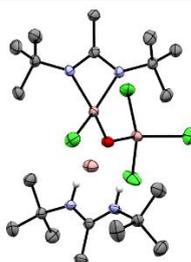
Crystallised from	pentane	pentane
Empirical formula	C ₁₆ H ₃₄ ClGa ₁ N ₄	C ₂₂ H ₄₆ ClGa ₁ N ₄
Formula weight [g mol ⁻¹]	387.64	471.80
Crystal color, habit	colourless, plate	colourless, plate
Crystal dimensions [mm ³]	0.56 × 0.28 × 0.14	0.42 × 0.4 × 0.1
Temperature [K]	150.01	150.01
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>Z</i>	4	4
2θ range for cell determination [°]	4.896 to 74.684	4.902 to 65.154
Unit cell parameters		
<i>a</i> [Å]	11.5212(7)	19.8594(15)
<i>b</i> [Å]	12.8021(8)	9.2733(7)
<i>c</i> [Å]	14.1052(9)	15.2312(12)
α [°]	90	90
β [°]	108.129(2)	109.454(2)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1977.2(2)	2644.9(4)
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1.302	1.185
F(000)	824.0	1016.0
μ [mm ⁻¹]	1.530	1.155
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Reflections collected	30070	52487
Symmetry-independent reflections	5114	9615
Data/restraints/parameters	5114/0/106	9615/38/288
Goodness of fit	1.028	1.004
Final R indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0241 wR ₂ = 0.0598	R ₁ = 0.0325 wR ₂ = 0.0721
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0302 wR ₂ = 0.0625	R ₁ = 0.0582 wR ₂ = 0.0811
Δρ (max; min) [e Å ⁻³]	0.51; -0.30	0.46; -0.34

**L7₂GaCl****L6₂GaCl**

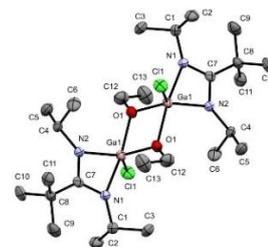
Crystallised from	pentane	pentane
Empirical formula	C ₂₆ H ₅₄ ClGaN ₄	C ₂₀ H ₄₂ ClGaN ₄
Formula weight [g mol ⁻¹]	527.90	443.74
Crystal color, habit	colourless, plate	colourless, plate
Crystal dimensions [mm ³]		0.48 × 0.4 × 0.28
Temperature [K]	150.01	150.0
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>Cc</i>	<i>Pn</i>
<i>Z</i>	4	2
2θ range for cell determination [°]	4.492 to 71.594	2.702 to 56.564
Unit cell parameters		
<i>a</i> [Å]	17.9353(11)	8.8449(17)
<i>b</i> [Å]	11.1074(7)	15.075(3)
<i>c</i> [Å]	17.4721(16)	9.2168(18)
α [°]	90	90
β [°]	118.9540(10)	96.248(6)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3045.6(4)	1221.6(4)
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1.151	1.206
F(000)	1144.0	476.0
μ [mm ⁻¹]	1.010	1.246
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Reflections collected	41411	6601
Symmetry-independent reflections	13873	5934
Data/restraints/parameters	13873/2/304	5934/2/250
Goodness of fit	0.964	1.106
Final R indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0343 wR ₂ = 0.0650	R ₁ = 0.0680 wR ₂ = 0.1656
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0510 wR ₂ = 0.0697	R ₁ = 0.0828 wR ₂ = 0.1750
Δρ (max; min) [e Å ⁻³]	0.59; -0.45	2.48; -0.87

**L5GaMe₂****L2₂GaMe**

Crystallised from	pentane	pentane
Empirical formula	C ₁₅ H ₃₃ GaN ₂	C ₁₇ H ₃₇ GaN ₄
Formula weight [g mol ⁻¹]	311.15	367.22
Crystal color, habit	colourless, plate	colourless, plate
Crystal dimensions [mm ³]	0.3 × 0.2 × 0.08	0.18 × 0.14 × 0.11
Temperature [K]	150.01	150.01
Crystal system	trigonal	monoclinic
Space group	<i>P</i> 3 ₂ 21	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Z</i>	6	4
2θ range for cell determination [°]	3.502 to 52.738	6.298 to 66.258
Unit cell parameters		
<i>a</i> [Å]	9.3337(3)	11.6007(7)
<i>b</i> [Å]	9.3337(3)	12.7308(9)
<i>c</i> [Å]	34.8997(14)	14.2351(8)
α [°]	90	90
β [°]	90	107.820(4)
γ [°]	120	90
<i>V</i> [Å ³]	2633.1(2)	2001.5(2)
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1.177	1.219
F(000)	1008.0	792.0
μ [mm ⁻¹]	1.557	1.378
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Reflections collected	17865	10774
Symmetry-independent reflections	3590	3816
Data/restraints/parameters	3590/144/236	3816/0/107
Goodness of fit	1.095	1.004
Final R indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0501 wR ₂ = 0.1023	R ₁ = 0.0451 wR ₂ = 0.0963
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0672 wR ₂ = 0.1096	R ₁ = 0.0786 wR ₂ = 0.1101
Δρ (max; min) [e Å ⁻³]	0.42; -0.85	0.51; -0.68

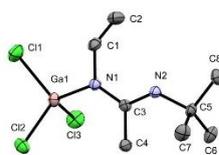
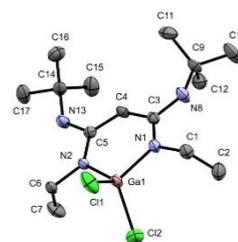


[(L6- κ^2 -N1,N2)Ga₃- μ -O-Ga₂Cl₃][L6H₂]⁺

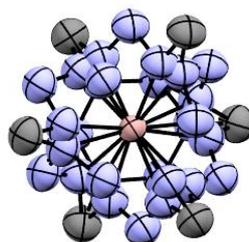


[(μ -OEt)(L1- κ^2 -N1,N2)GaCl]₂

Crystallised from	pentane	pentane
Empirical formula	C ₂₀ H ₄₂ Cl ₄ Ga ₂ LiN ₄ O	C ₁₃ H ₂₈ ClGaN ₂ O
Formula weight [g mol ⁻¹]	642.75	333.54
Crystal color, habit	colourless, plate	colourless, plate
Crystal dimensions [mm ³]		0.14 × 0.12 × 0.08
Temperature [K]	149.99	150.0
Crystal system	monoclinic	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbca</i>
<i>Z</i>	4	8
2 θ range for cell determination [°]		5.042 to 51.352
Unit cell parameters		
<i>a</i> [Å]	10.4707(5)	16.1599(16)
<i>b</i> [Å]	20.1383(9)	17.728(2)
<i>c</i> [Å]	14.6294(7)	11.5673(12)
α [°]	90	90
β [°]	96.959(2)	90
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3062.1(2)	3313.9(6)
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1.394	1.337
F(000)	1324.0	1408.0
μ [mm ⁻¹]	2.127	1.815
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Reflections collected	111922	14726
Symmetry-independent reflections	7583	3138
Data/restraints/parameters	7583/0/303	3138/0/171
Goodness of fit	0.949	1.017
Final R indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0323 wR ₂ = 0.0791	R ₁ = 0.0496 wR ₂ = 0.0980
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0535 wR ₂ = 0.0832	R ₁ = 0.1003 wR ₂ = 0.1148
$\Delta\rho$ (max; min) [e Å ⁻³]	0.74; -0.71	0.52/-0.58

**(L9H-κ-N1)GaCl₃****{[EtNC(NtBu)-CH₂-(tBu)NCNEt]-κ²-N1,N2}GaCl₂**

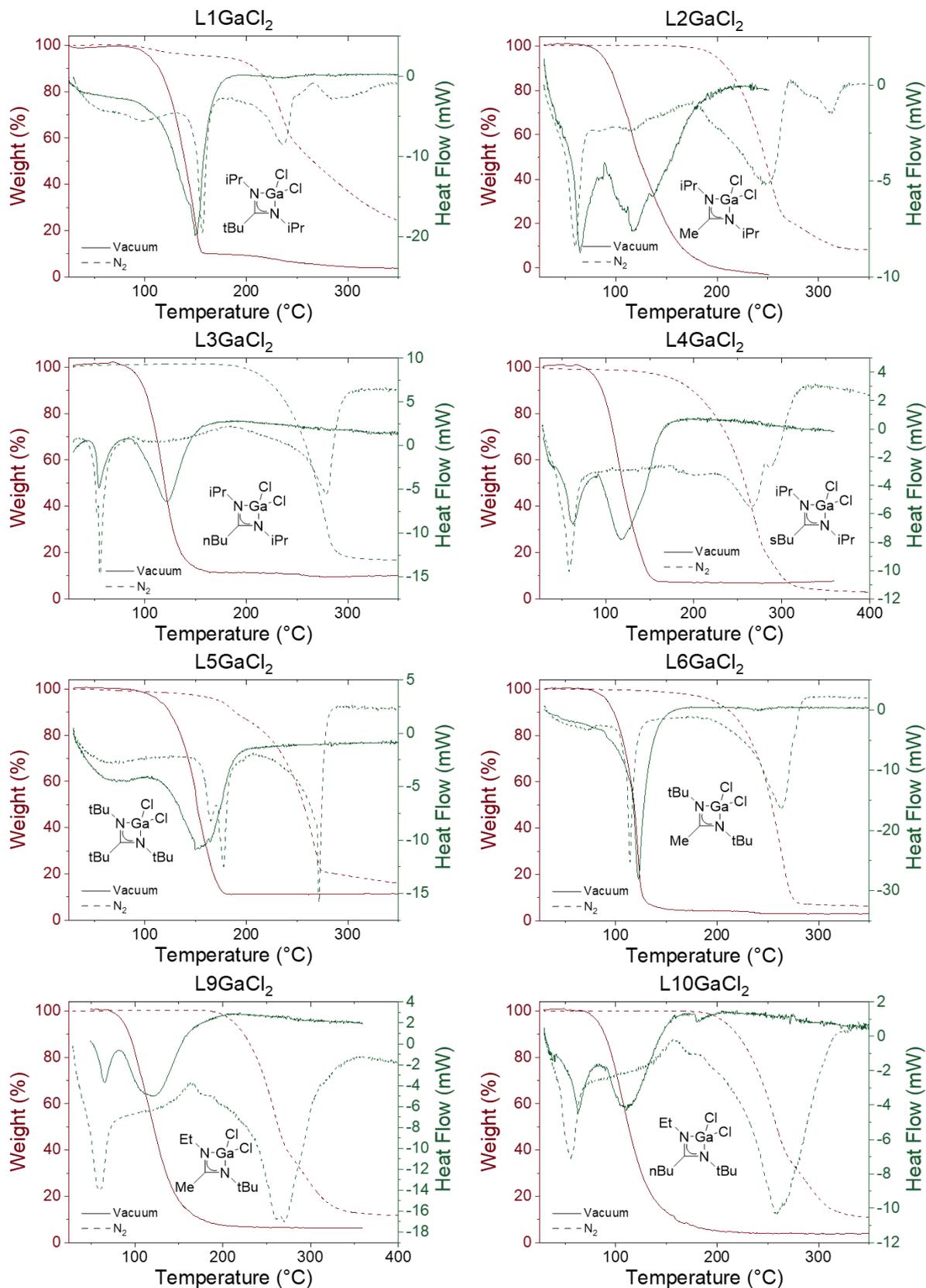
Crystallised from	pentane	pentane
Empirical formula	C ₈ H ₁₈ Cl ₃ GaN ₂	C ₁₅ H ₃₁ Cl ₂ GaN ₄
Formula weight [g mol ⁻¹]	318.31	408.06
Crystal color, habit	colourless, plate	colourless, plate
Crystal dimensions [mm ³]	0.08 × 0.06 × 0.03	
Temperature [K]	150.0	150.0
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>Z</i>	4	4
2θ range for cell determination [°]	5.806 to 60.27	5.662 to 52.03
Unit cell parameters		
<i>a</i> [Å]	7.1761(10)	9.8812(3)
<i>b</i> [Å]	13.7163(18)	11.7231(4)
<i>c</i> [Å]	14.3774(18)	17.7804(5)
<i>α</i> [°]	90	90
<i>β</i> [°]	102.093(4)	98.077(2)
<i>γ</i> [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1383.8(3)	2039.22(11)
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1.528	1.329
F(000)	648.0	856.0
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	2.537	1.614
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Reflections collected	43500	8082
Symmetry-independent reflections	4057	3638
Data/restraints/parameters	4057/0/132	3638/0/207
Goodness of fit	1.018	1.092
Final R indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0344 wR ₂ = 0.0669	R ₁ = 0.0455 wR ₂ = 0.1163
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0644 wR ₂ = 0.0751	R ₁ = 0.0626 wR ₂ = 0.1229
Δρ (max; min) [e Å ⁻³]	0.36; -0.58	0.43/-0.69

**(iPrNNNtBu)₃Ga**

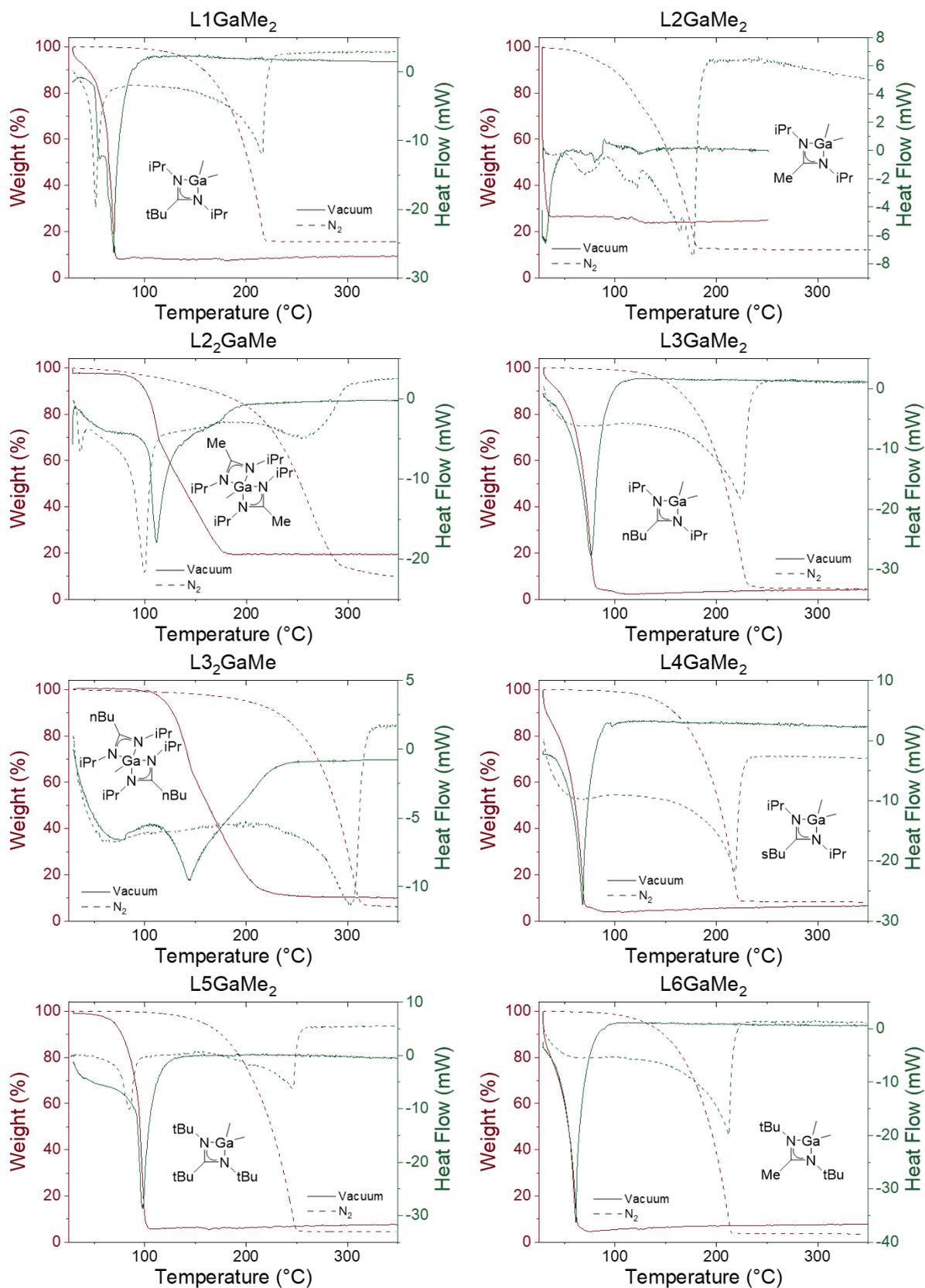
Crystallised from	pentane
Empirical formula	C ₆ GaN ₉
Formula weight [g mol ⁻¹]	267,87
Crystal color, habit	colourless, plate
Crystal dimensions [mm ³]	
Temperature [K]	150,0
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pnma
Z	4
2θ range for cell determination [°]	4.436 to 52.74
Unit cell parameters	
<i>a</i> [Å]	18.3659(10)
<i>b</i> [Å]	16.5504(9)
<i>c</i> [Å]	9.3974(5)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2856.5(3)
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	0.623
F(000)	520.0
μ [mm ⁻¹]	0.959
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
Reflections collected	34695
Symmetry-independent reflections	3017
Data/restraints/parameters	3017/286/169
Goodness of fit	2.003
Final R indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.1638 wR ₂ = 0.4368
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1860 wR ₂ = 0.4606
Δρ (max; min) [e Å ⁻³]	2.37/-2.30

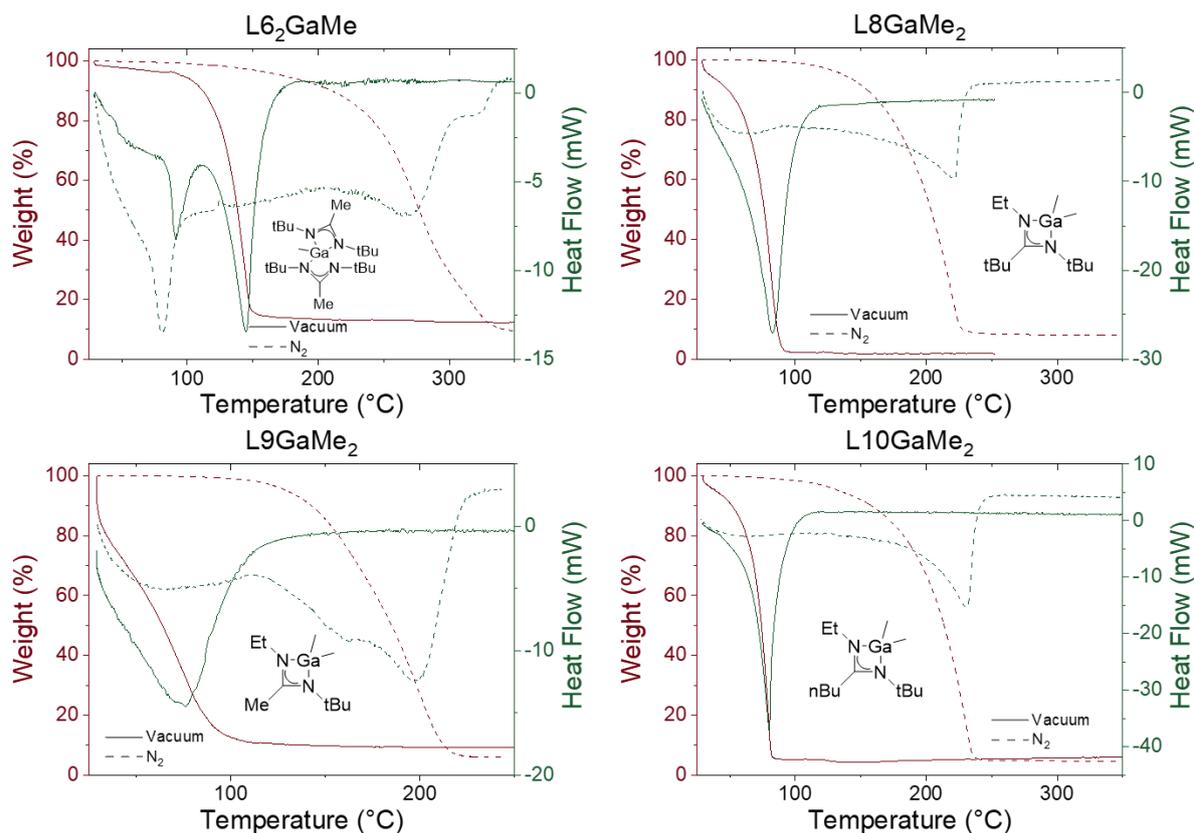
6.6 Courbes TG/DSC des complexes amidinates de gallium

6.6.1 Complexes amidinates chlorés de gallium



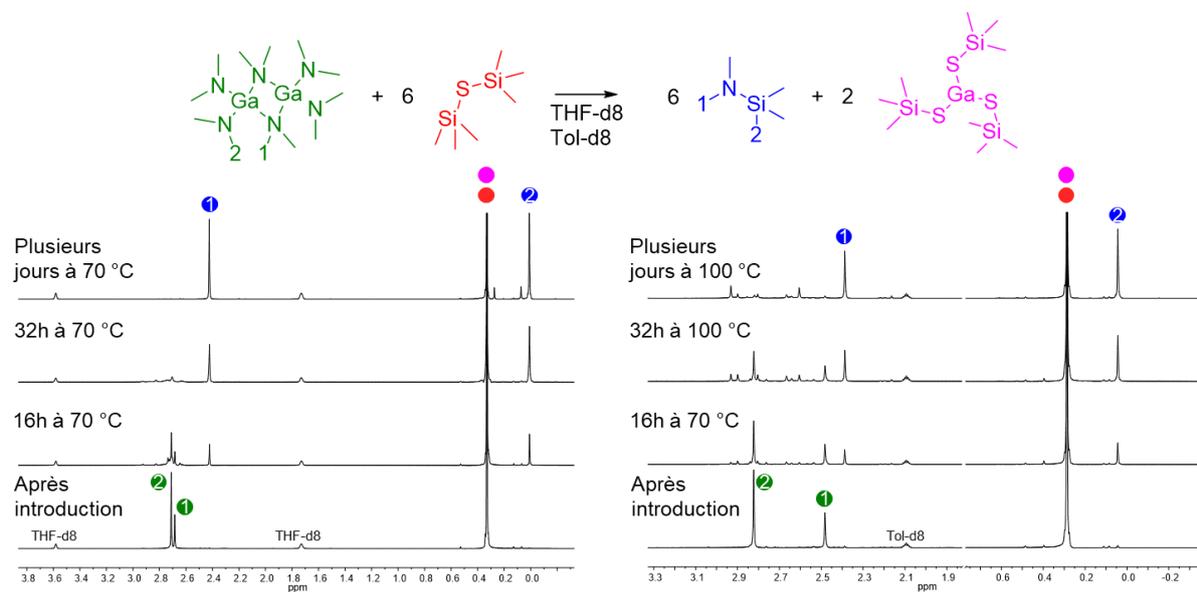
6.6.2 Complexes amidinates méthylés de gallium





6.7 Etude de la réactivité en solution

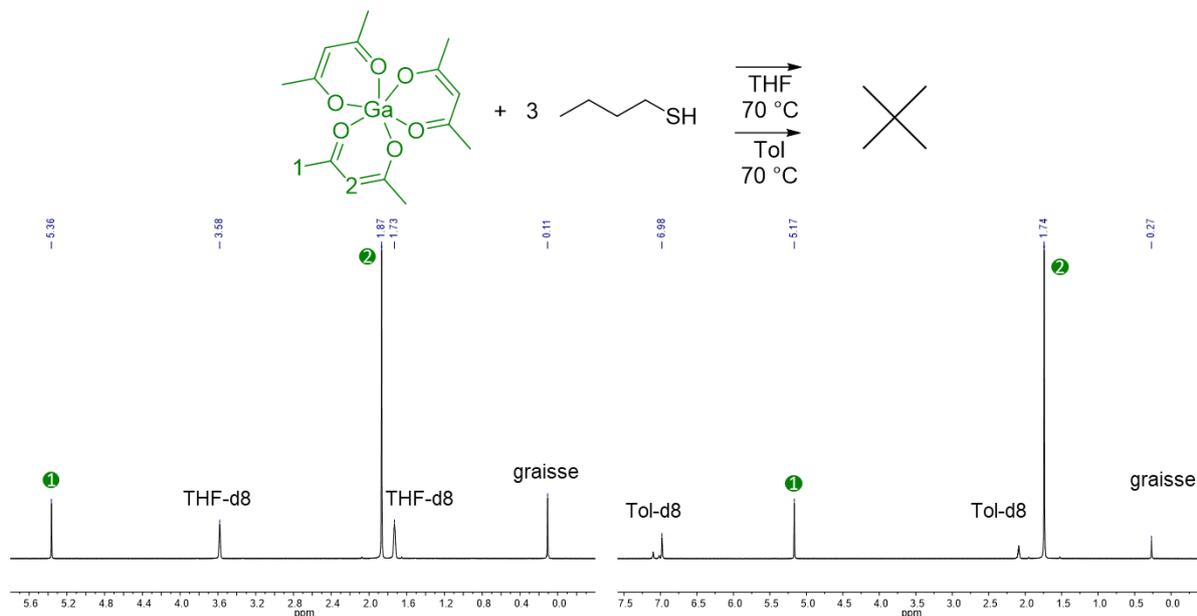
6.7.1 [Ga(NMe₂)₃]₂ + HMDST



Effet de solvant – spectres RMN ¹H des réactions en tube de Young entre le complexe [Ga(NMe₂)₃]₂ et 6 équivalents de HMDST

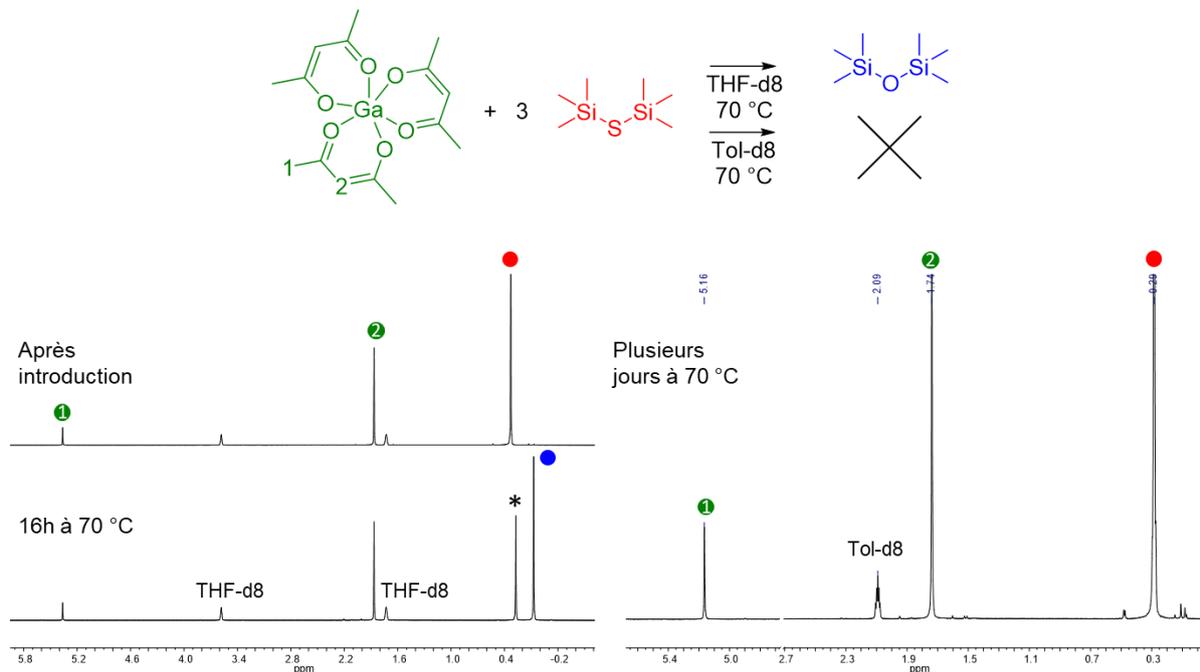
6.7.2 Ga(acac)₃

6.7.2.1 Avec nBuSH



Effet de solvant – spectres RMN ¹H des réactions en tube de Young entre le complexe Ga(acac)₃ et nBuSH

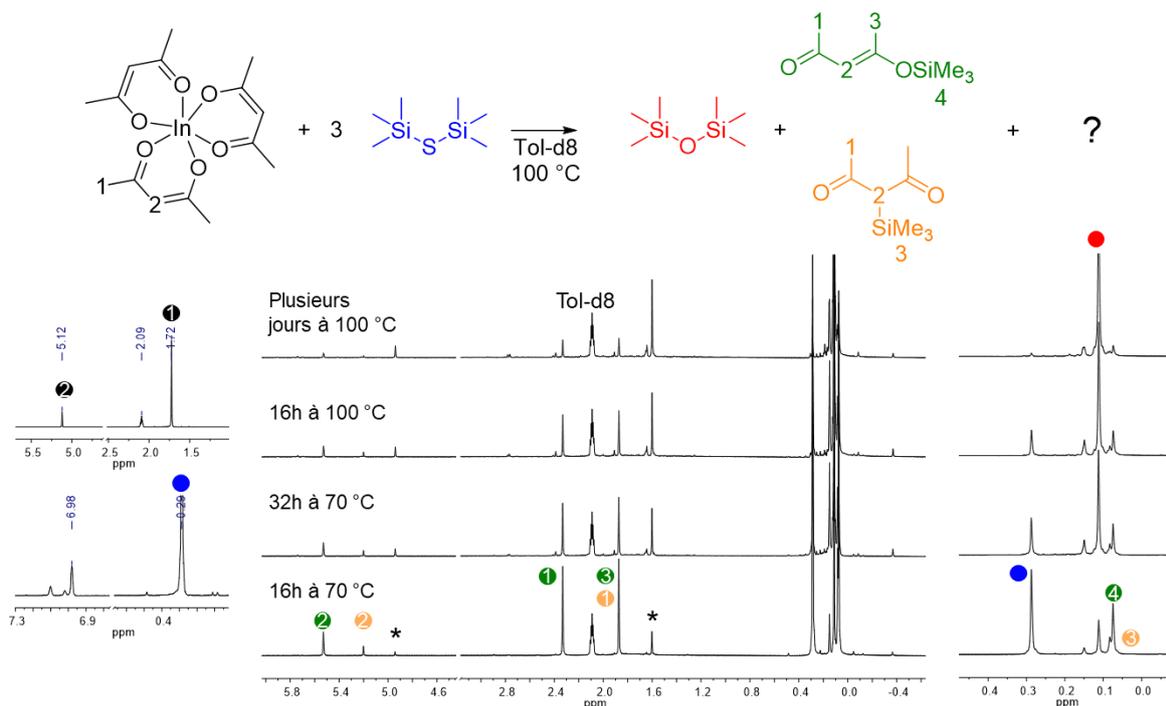
6.7.2.2 Avec HMDST



Effet de solvant – spectres RMN ¹H des réactions en tube de Young entre le complexe Ga(acac)₃ et HMDST (le pic surmonté d'un astérisque est non-identifié)

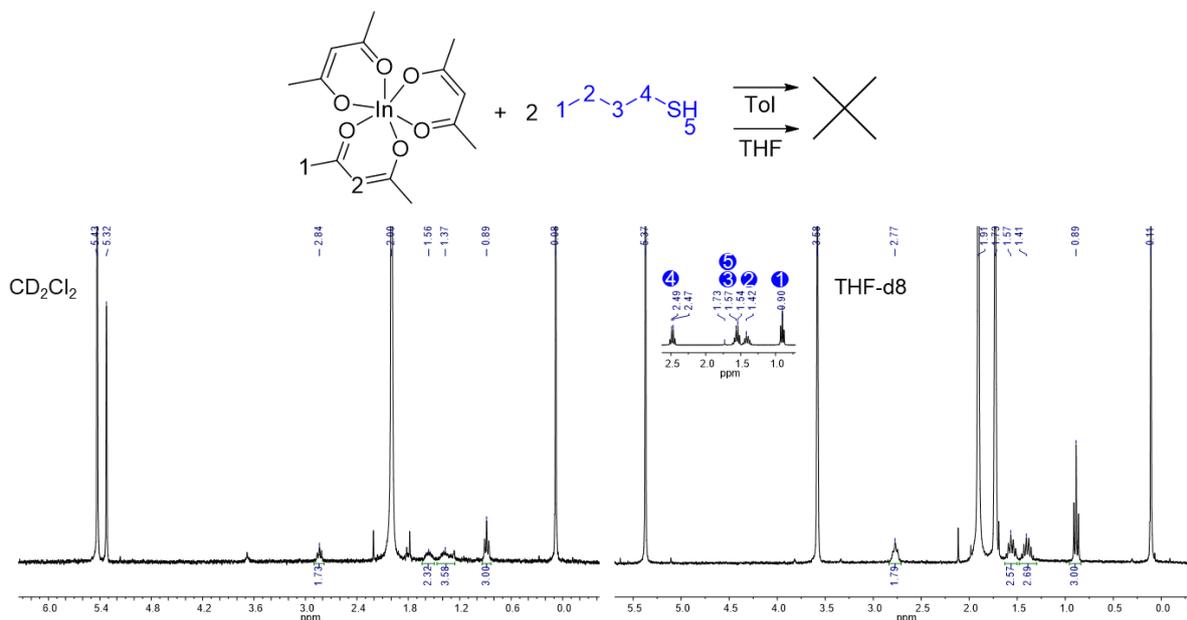
6.7.3 In(acac)₃

6.7.3.1 Avec HMDST



Effet de solvant - spectres RMN ¹H de la réaction en tube de Young entre le complexe In(acac)₃ et HMDST (les pics surmontés d'un astérisque sont non-identifiés)

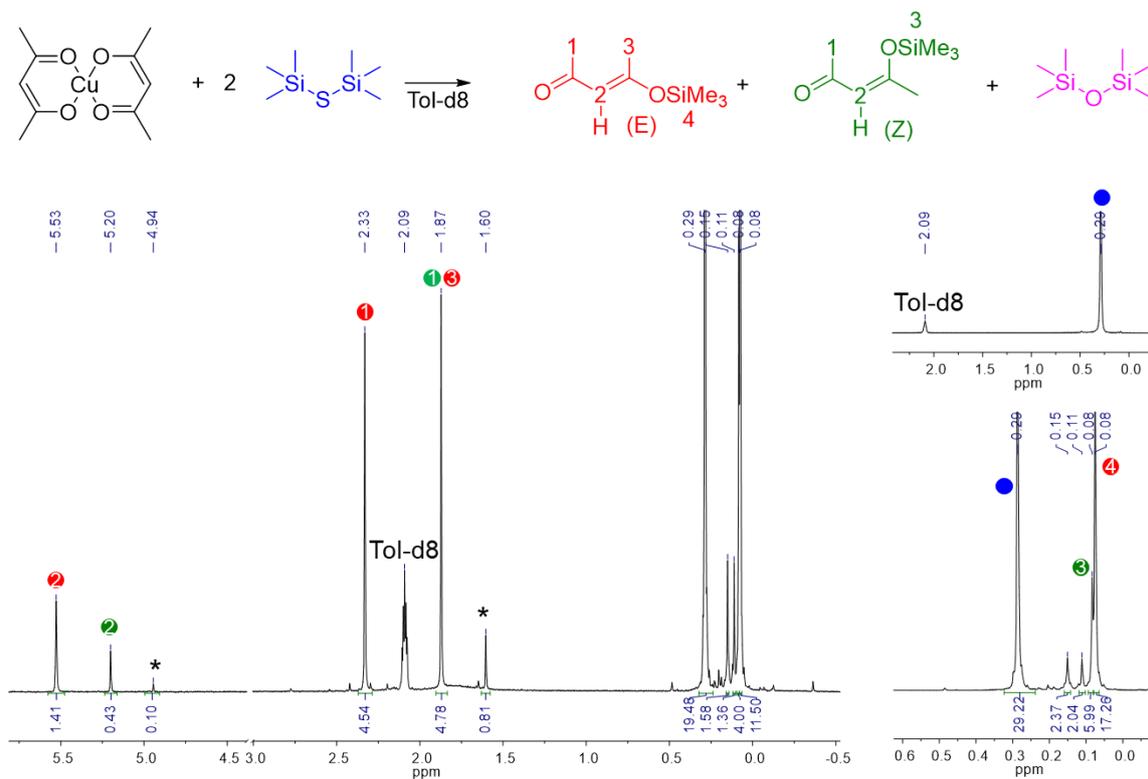
6.7.3.2 Avec nBuSH



Spectres RMN ¹H après évaporation de la réaction entre le complexe In(acac)₃ et nBuSH

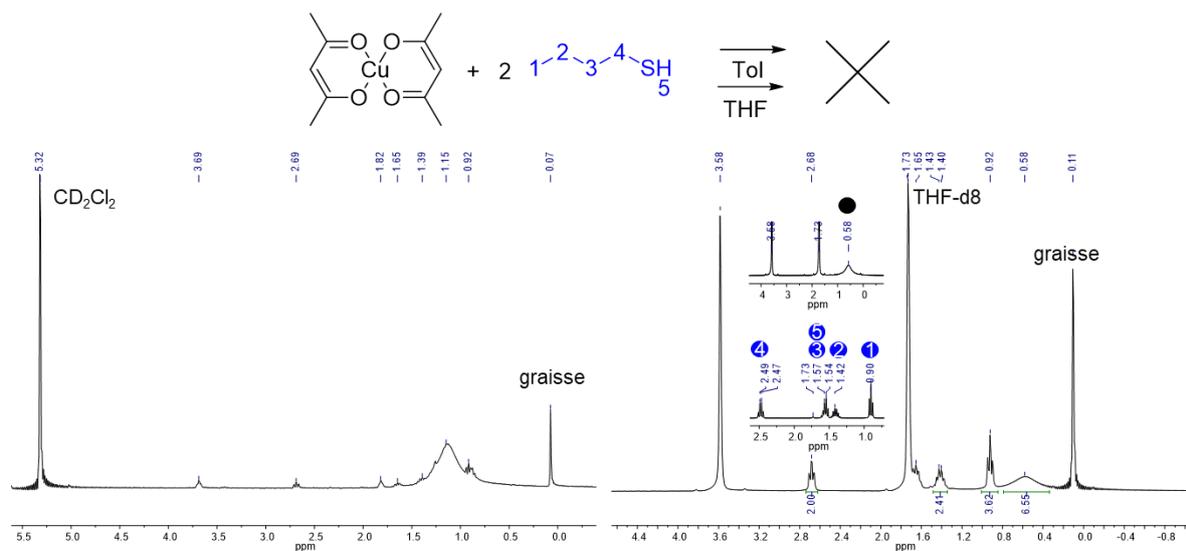
6.7.4 Cu(acac)₂

6.7.4.1 Avec HMDST



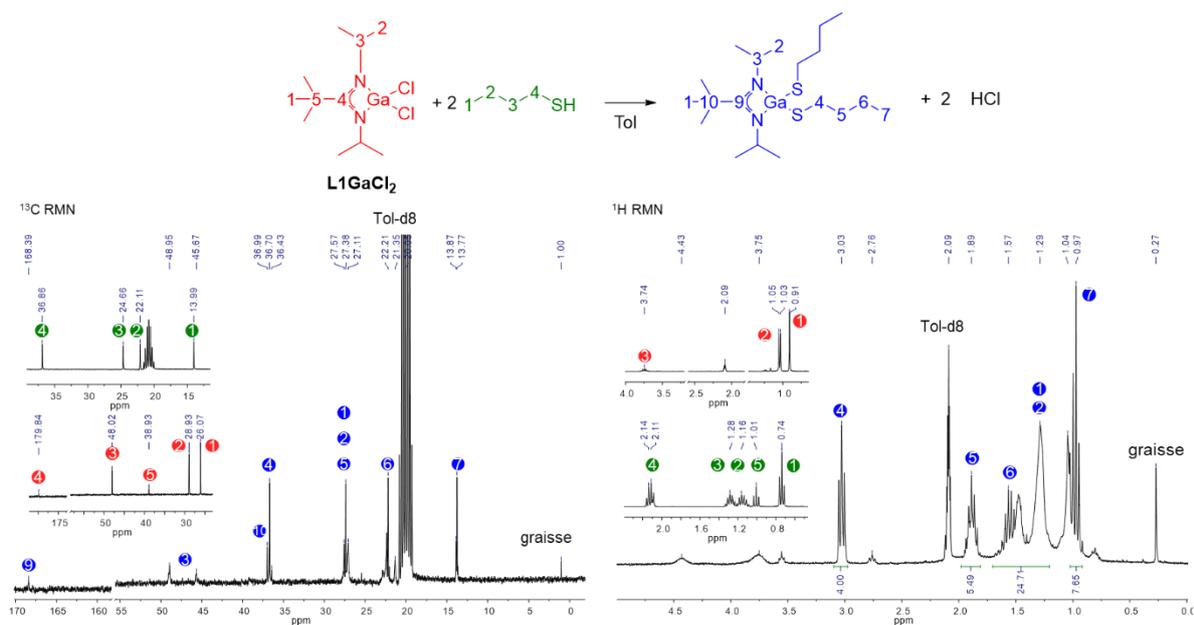
Effet de solvant - spectre RMN ¹H en tube de Young de la réaction entre le complexe Cu(acac)₂ et HMDST (miniature du spectre RMN ¹H de HMDST et zoom du spectre de la réaction ; les pics surmontés d'un astérisque sont non-identifiés)

6.7.4.2 Avec nBuSH



Spectres RMN ¹H après évaporation de la réaction entre le complexe Cu(acac)₂ et nBuSH

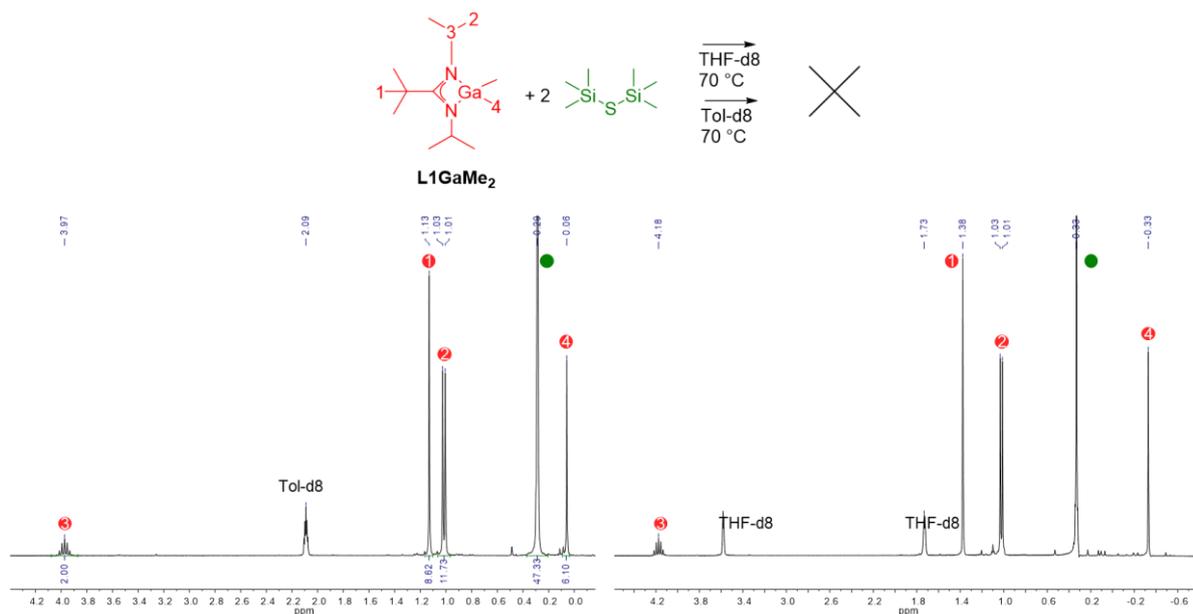
6.7.5 L1GaCl₂ + nBuSH



Spectres RMN ¹H-¹³C après évaporation de la réaction entre le complexe L1GaCl₂ et nBuSH dans le toluène

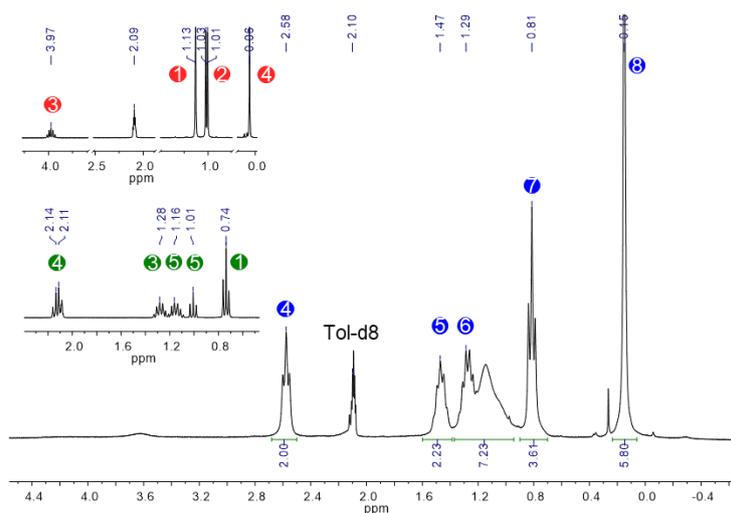
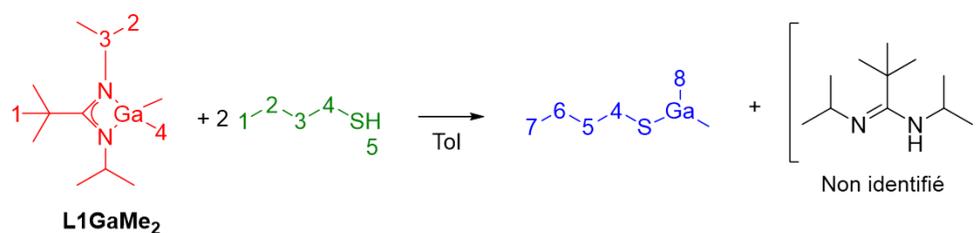
6.7.6 L1GaMe₂

6.7.6.1 Avec HMDST



Spectres RMN ¹H en tube de Young de la réaction entre **L1GaMe₂** et HMDST

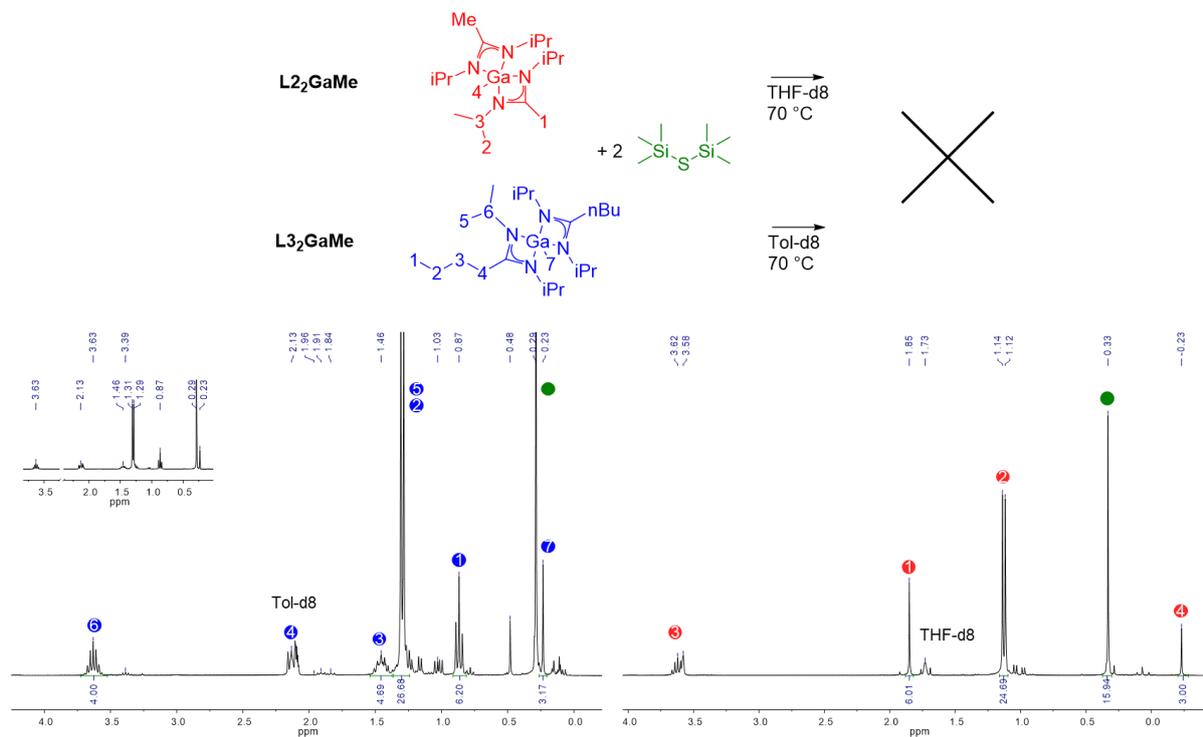
6.7.6.2 Avec nBuSH



Spectre RMN ¹H après évaporation de la réaction entre **L1GaMe₂** et nBuSH dans le toluène (miniatures des spectres RMN ¹H de nBuSH et **L1GaMe₂**)

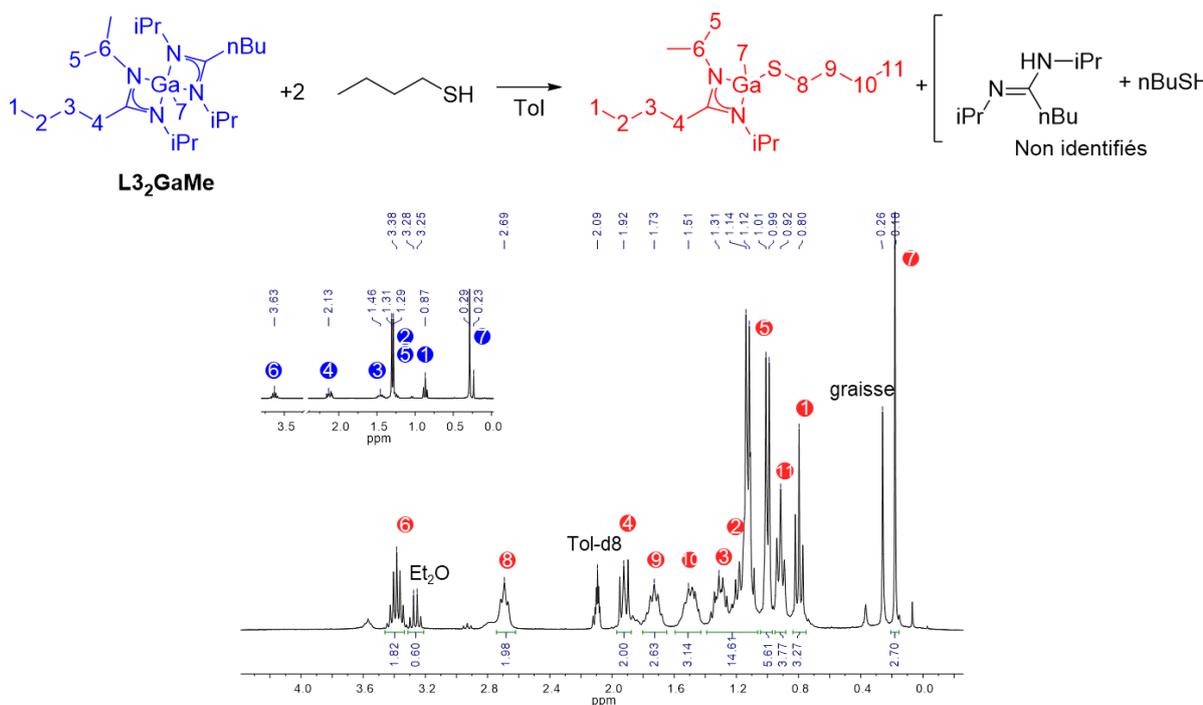
6.7.7 LX₂GaMe

6.7.7.1 Avec HMDST



Spectres RMN ¹H en tube de Young de la réaction entre les complexes **L₂GaMe**, **L₃GaMe** et HMDST

6.7.7.2 Avec nBuSH



Spectre RMN ¹H après évaporation de la réaction entre le complexe **L₃GaMe** et nBuSH dans le toluène (miniature du spectre RMN ¹H de **L₃GaMe**)

6.7.8 Spectre RMN ^{13}C du complexe $\text{L3Ga}(\text{SnBu})\text{Me}$

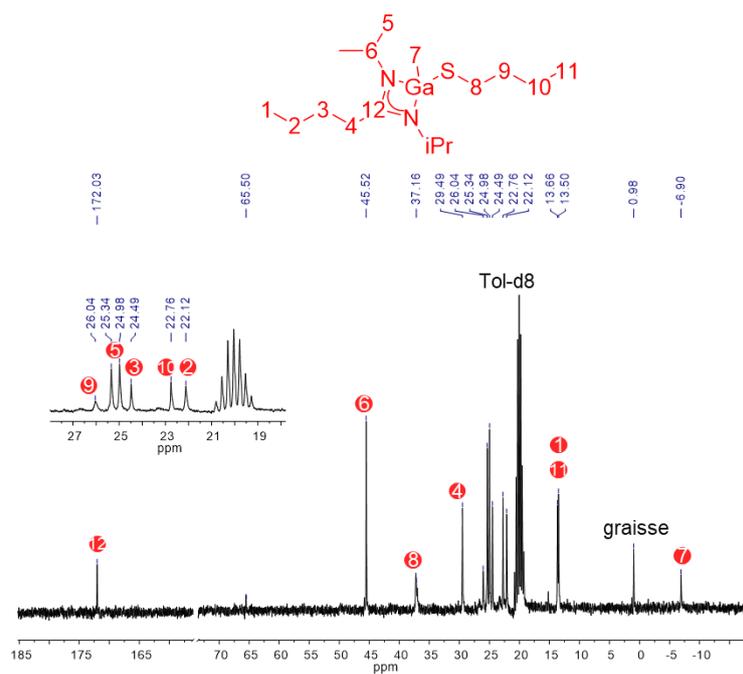


Figure 6-1: Spectres RMN ^{13}C après évaporation de la réaction entre $\text{L3}_2\text{GaMe}$ et $n\text{BuSH}$

Développement d'une méthode innovante d'identification de précurseurs ALD pour un matériau-cible : cas du sulfure de gallium

L'ALD est un procédé chimique efficace de déposition de couches minces en phase vapeur, bien que certains matériaux restent encore inaccessibles notamment par un manque de précurseurs adaptés. Les nombreux critères qu'ils doivent remplir (volatilité, stabilité thermique, réactivité) rendent difficile la prédiction du comportement de potentiels candidats. La mise au point d'une méthode d'évaluation des propriétés physicochimiques permettrait d'accélérer l'accès à de nouveaux précurseurs ALD et de mieux comprendre les réactions en surface. Ce travail s'intéresse au développement de précurseurs pour le dépôt de sulfure de gallium. Des synthèses modulaires de complexes possédant des ligands azotés (guanidinate, amidinate, triazénure) donnent accès à des bibliothèques de complexes, caractérisés structurellement (RMN, DRX) et thermiquement (ATG, DSC) et permettent des corrélations entre structures et propriétés thermiques. Des études de réactivité en solution et la comparaison à des réactivités ALD connues ont permis de valider une étape supplémentaire de sélection. Cette méthodologie a permis d'identifier quelques composés prometteurs parmi la trentaine synthétisée.

Mots-clés : gallium ; guanidinate ; amidinate ; triazénure ; précurseur ALD ; ATG ; réactivité de surface

Development of an innovative method at ALD precursors identification for a target material: the case of gallium sulphide

ALD is an efficient chemical vapour phase process for the deposition of thin films, although some materials are still inaccessible due to a lack of suitable precursors. The numerous criteria they must meet (volatility, thermal stability, reactivity) make it difficult to predict the behaviour of potential candidates. The development of a method for evaluating physicochemical properties would accelerate access to new ALD precursors and improve understanding of surface reactions. This work focuses on the development of precursors for gallium sulphide deposition. Modular syntheses of complexes with nitrogen ligands (guanidinate, amidinate, triazenide) give access to libraries of complexes, characterised structurally (NMR, XRD) and thermally (ATG, DSC) and allow correlations between structures and thermal properties. Reactivity studies in solution and comparison with known ALD reactivities allowed to validate an additional selection step. This methodology allowed to identify a few promising candidates among the thirty or so synthesised.

Keywords : gallium ; guanidinate ; amidinate ; triazenide ; ALD precursors ; TGA ; surface reaction

UNIVERSITÉ SORBONNE UNIVERSITÉ

ÉCOLE DOCTORALE : ED 397 – Physique et Chimie des Matériaux
4 place Jussieu 75005 Paris, France

DISCIPLINE : chimie organométallique