



**HAL**  
open science

# Etude par spectrométrie de masse de la phase vapeur au cours de la croissance de GaSb par la méthode aux organo-métalliques à partir du triméthylgallium (TMG) et du triméthylantimoine (TMSB) dans l'hydrogène et dans l'hélium

A. Salesse, Alain Giani, P. Grosse, G. Bougnot

## ► To cite this version:

A. Salesse, Alain Giani, P. Grosse, G. Bougnot. Etude par spectrométrie de masse de la phase vapeur au cours de la croissance de GaSb par la méthode aux organo-métalliques à partir du triméthylgallium (TMG) et du triméthylantimoine (TMSB) dans l'hydrogène et dans l'hélium. *Journal de Physique III*, 1991, 1 (7), pp.1267-1280. 10.1051/jp3:1991187. jpa-00248655

**HAL Id: jpa-00248655**

**<https://hal.science/jpa-00248655>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

Classification  
Physics Abstracts  
05.10 — 05.20

## Etude par spectrométrie de masse de la phase vapeur au cours de la croissance de GaSb par la méthode aux organométalliques à partir du triméthylgallium (TMG) et du triméthylantimoine (TMSb) dans l'hydrogène et dans l'hélium

A. Salesse, A. Giani, P. Grosse et G. Bougnot

(Reçu le 30 avril 1990, révisé le 16 janvier 1991, accepté le 7 mars 1991)

**Résumé.** — Ce travail aborde l'étude des mécanismes de décomposition des organométalliques en phase gazeuse au moyen d'un réacteur spécifique à mur chaud et d'un spectromètre de masse à double focalisation. A partir de la variation de la composition en phase gazeuse en fonction de la température, du temps de résidence et du gaz porteur, il a été possible de déterminer les courbes de disparition du triméthylgallium, du triméthylantimoine et de leur mélange ainsi que les courbes d'apparition des produits gazeux stables (méthane et éthane) et d'en déduire les paramètres cinétiques et les réactions les plus probables en phase gazeuse. L'hydrogène intervient dans les mécanismes réactionnels du cracking de TMGa, TMSb et du mélange avec, par exemple, formation de composés intermédiaires. Dans le cas du TMSb, c'est l'apparition de la Tétraméthyl-distibine ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Sb-Sb-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Dans l'hélium, la Tétraméthyl-distibine n'existe pas quelque soit la température. Les valeurs voisines des paramètres cinétiques de TMSb et TMGa dans le mélange suggèrent la formation d'un composé intermédiaire contenant à la fois Ga et Sb tel que Me<sub>2</sub>-Ga-Sb-Me<sub>2</sub> (?) mais il n'a pu être détecté par le spectromètre de masse.

**Abstract.** — This work touches on the study of organometallic decomposition mechanisms in gaseous phase by means of hot-walled specific reactor and mass spectrometer with double focalisation. From the variation of the decomposition ratio in vapor phase according to temperature, residence time and carrier flow, it was made possible to determine the disappearance curves of Trimethylgallium, Trimethylantimony and their mixture as well as appearance curves of stable gaseous products (methan and ethan) and deduce from them the kinetic parameters and the most likely reactions in vapor phase. Hydrogen intervenes in the reactional mechanisms of TMGa cracking, in TMSb and, for instance, in the mixture with the formation of intermediary components. In the TMSb case, there is Tetramethyl-distibine (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Sb-Sb-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. In Helium, Tetramethyl-distibine does not exist whatever be the temperature. Neighbouring values of kinetic parameters of TMGa and TMSb in the mixture suggest the formation of an intermediary component containing both Ga and Sb such as Me<sub>2</sub>-Ga-Sb-Me<sub>2</sub> but it has not been detected by mass spectrometer.

L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (M.O.V.P.E.) mise au point en 1968 par Manasevit [1, 2] a du fait de sa relative simplicité connu un développement considérable.

La connaissance des mécanismes réactionnels et des équilibres en phase vapeur et en phase adsorbée existant lors de l'élaboration de couches épitaxiées en fonction des conditions

expérimentales est extrêmement importante pour comprendre et optimiser ce procédé. A titre indicatif la teneur en carbone, la vitesse de croissance et la composition finale des couches dépendent étroitement des réactions et des équilibres dans la phase vapeur et entre la surface et la phase vapeur.

Vouloir étudier la composition de la phase vapeur en fonction du point de prélèvement dans le réacteur revient à faire d'une part,

— une étude des lignes de flux gazeux et des gradients thermiques dans le réacteur : étude spécifique dépendant de la géométrie du réacteur du mode de chauffage tel que les études de Monteil *et al.* [3] Gilling [4], Gandhi [5], etc...

et d'autre part,

— une étude purement physicochimique du cracking des organométalliques basée sur la cinétique des réactions et des équilibres thermodynamiques en fonction de la température, des pressions partielles, de la pression totale et du gaz porteur.

Pour l'étude physicochimique de la phase vapeur, une des méthodes analytiques appropriées est la spectrométrie de masse. Cependant la spectrométrie de masse est une technique qui fonctionne sous un vide de l'ordre de quelques  $10^{-6}$  Torr maximum au niveau de la source d'ionisation. La difficulté réside principalement dans la réalisation d'un prélèvement chimiquement représentatif de la phase vapeur du réacteur d'épitaxie à la pression atmosphérique et dans son transfert à basse pression.

Un nombre assez important de travaux ont été effectués à ce jour à l'aide de cette technique. Les plus récents et les plus importants ont été réalisés par Stringfellow *et al.* [6-15], Casson [16], Williams [17], Yoshida [18, 19], Jensen [20], Fraas [21], Balk *et al.* [22, 23], Mashita *et al.* [24], Gandhi [25]. Il faut distinguer ceux qui analysent la décomposition thermique des organométalliques III ou des organométalliques V en présence ou non d'hydrogène, et ceux qui étudient la décomposition thermique en présence simultanément des organométalliques III et V.

Dans notre laboratoire, l'évolution de la composition de la phase vapeur d'un réacteur MOCVD au cours du cracking du triméthylantimoine, du triméthylgallium et du mélange des deux a été étudiée qualitativement et quantitativement en fonction de la température, du temps de résidence, et du gaz porteur (hydrogène, ou hélium), au moyen d'un spectromètre de masse à double focalisation.

Il a ainsi été possible de déterminer les courbes de cracking (courbes de disparition) des organométalliques et les courbes de formation des produits gazeux stables. A partir de ces résultats, les ordres, les constantes de vitesse et les énergies d'activation ont été calculés.

En plus de la mise en évidence de l'effet catalytique de la présence de l'antimoine sur la température de décomposition du triméthylantimoine dans l'hydrogène, nous avons pu isoler quelques produits intermédiaires dont  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ , et surtout la trétraméthylstibine  $(\text{CH}_3)_2\text{-Sb-Sb-(CH}_3)_2$  en piégeant les gaz de sortie du réacteur dans de l'azote liquide. L'existence du radical méthyl a été vérifié en le faisant réagir *in situ* sur une molécule sonde : le toluène [29, 32]. Les paramètres cinétiques (facteurs préexponentiels, énergies d'activation) qui ont été déterminés ont permis de déduire des mécanismes réactionnels.

## 1. Appareillage.

1.1 LE BÂTI D'ÉPITAXIE (Fig. 1). — Un bâti d'épitaxie classique a été utilisé. Il a simplement été ajouté un by-pass pour commuter les gaz vecteurs et une vanne d'injection précédée d'un capillaire pour introduire éventuellement de l'argon dans le réacteur afin de mesurer le temps de résidence dans la zone chaude et/ou d'étalonner la réponse du spectromètre de masse.

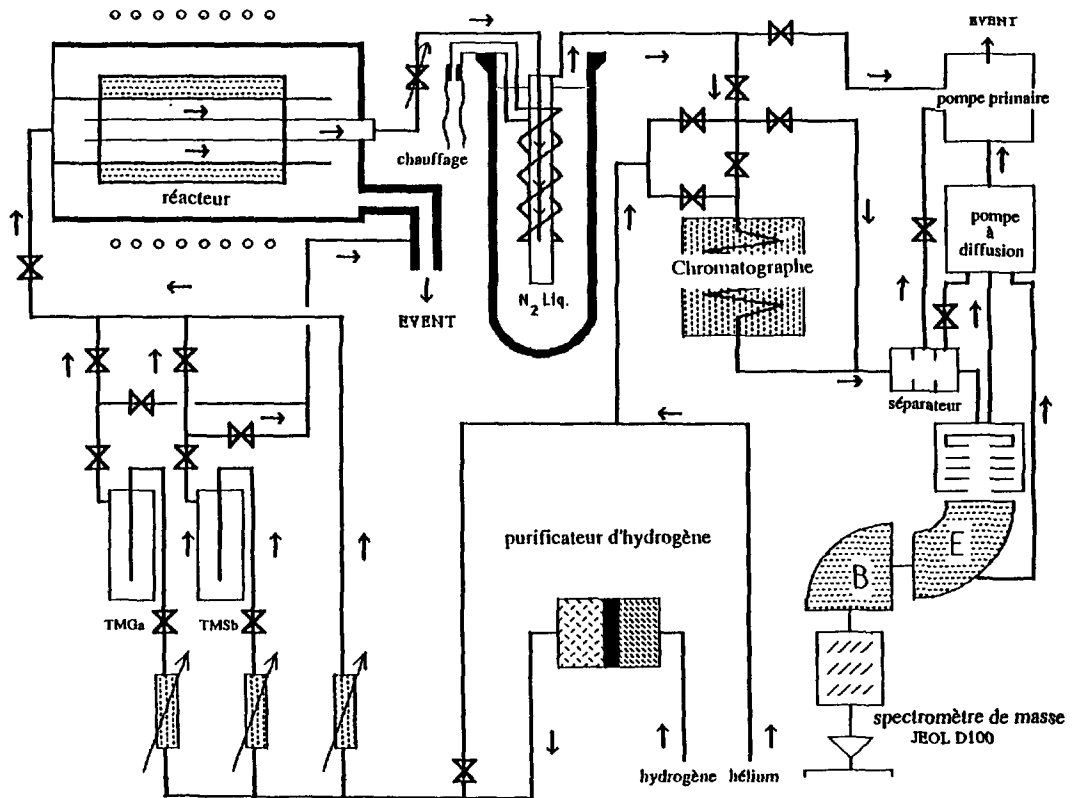


Fig. 1. — Bâti d'épitaxie.

[Epitaxy system.]

1.2 LE RÉACTEUR (Fig. 2). — Un réacteur spécifique a été construit afin de minimiser les phénomènes « parasites » dus à l'écoulement gazeux, au gradient thermique et aux variations du temps de résidence.

Le réacteur est à murs chauds. L'influence du gradient thermique a été réduite au minimum en adoptant un four long de 8 cm. Le gaz circule dans un tube de quartz de 4 mm de diamètre à l'intérieur duquel est placé un second tube d'échantillonnage de 1,5 mm de diamètre. Une fraction du gaz est prélevée en amont du four, puis traverse ce dernier où elle se décompose et ensuite est envoyée dans le spectromètre de masse au moyen d'un enrichisseur de type Ryhage.

Cette disposition présente plusieurs avantages :

- Tout le gaz qui traverse le four est envoyé après avoir réagi dans le spectromètre.
- L'écoulement gazeux dans le tube de prélèvement peut être considéré constant et laminaire.
- Le temps de résidence dans la zone isotherme dépend du réglage du débit de la vanne de prélèvement et non pas du débit principal de mélange gazeux dans le tube de 4 mm de diamètre. Ce dernier permet d'ajuster les pressions partielles des organométalliques à l'entrée du réacteur et leur poussée.

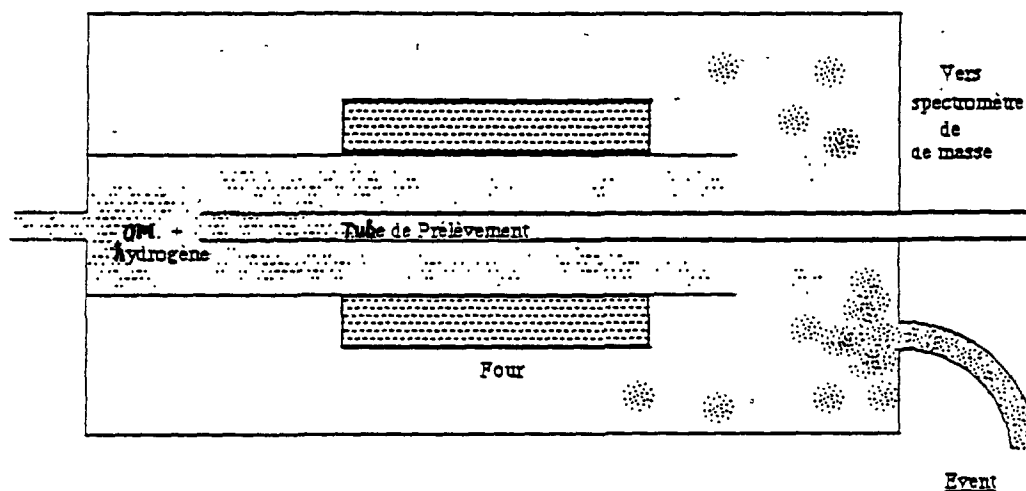


Fig. 2. — Schéma de principe du réacteur.

[Reactor's principle figure.]

1.3 LE COUPLAGE RÉACTEUR-SPECTROMÈTRE DE MASSE (Fig. 1). — Le tube de prélèvement du réacteur peut être relié au spectromètre de masse par une série de vannes :

- Soit en ligne à travers l'enrichisseur Ryhage.
- Soit directement sans l'enrichisseur.
- Soit par l'intermédiaire d'un piège à  $N_2$  liquide.

Dans ce cas il est possible :

- soit d'introduire directement au moyen d'une fuite réglable le mélange de produits stables du cracking dans le spectromètre après réchauffage du piège sous vide ;
- soit, après réchauffage sous vide, de séparer les constituants du mélange à l'aide du chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre par l'enrichisseur Ryhage.

Ces dispositifs d'introduction assurent un transfert de l'échantillon à analyser, à l'abri de l'air, du réacteur vers le spectromètre sous gaz porteur, sous gaz inerte, ou sous vide. Toutes les lignes de transfert et les vannes sont maintenues à  $100^\circ$  pour éviter la condensation des produits de réaction.

1.4 LE SPECTROMÈTRE DE MASSE. — Il s'agit d'un spectromètre de masse JEOL D100 à double focalisation et à détection électrique sur papier enregistreur rapide. Il est muni d'une source à bombardement électronique. L'énergie d'ionisation est ajustable de 75 eV à quelques eV ce qui permet l'analyse des figures de fragmentations. Les performances sont les suivantes :

- Gamme de masse : 1-1 000 daltons.
- Pouvoir de résolution ( $M/\Delta M$ ) : 500 à 10 000.
- Gamme dynamique de mesure :  $10^6$ .
- Température source ajustable : de l'ambiante à  $450^\circ\text{C}$ .
- Tension d'accélération : 3 kV.
- Pompe : deux pompes à diffusion assistées par des pompes à palettes.

## 2. Conditions expérimentales.

**2.1 CHOIX DU TEMPS DE RÉSIDENCE.** — Le temps de résidence dans la zone isotherme doit être constant. Il est ajustable expérimentalement au moyen d'une vanne réglable à aiguille Brooks Mod 8744A. Une mesure précise au  $1/50^{\text{e}}$  de seconde, de ce temps est obtenu de la façon suivante :

Le spectromètre étant calé sur la masse 40 de l'argon, une vanne pneumatique injecte à travers un capillaire une petite quantité d'argon ( $p_{\text{Argon}} = 10^{-4}$  atm) dans le réacteur au temps  $t = 0$ . La mesure du temps  $t = T_{\text{Ar}}$  (temps mis pour l'argon pour être détecté par le spectromètre), permet de calculer le temps de résidence dans la zone réactionnelle connaissant le volume total des lignes de transfert vers le spectromètre et les dimensions du tube d'échantillonnage. Le temps de résidence choisi est compris entre 0,1 et 0,2 s.

**2.2 CHOIX DES CONDITIONS DE CRACKING.** — Les débits et les pressions partielles des organométalliques ont été choisis aussi proches que possible des conditions habituelles d'épitaixie de couches de GaSb :

Débit d'hydrogène de poussée :  $2 \text{ l mn}^{-1}$ .

Pressions partielles des O.M. dans le réacteur :

$$p_{\text{TMG}} = 10^{-4} \text{ atm}$$

$$p_{\text{TMSb}} = 10^{-4} \text{ atm.}$$

## 2.3 CONDITIONS D'ANALYSE DU SPECTROMÈTRE.

Température source :  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Energie des électrons :  $75 \text{ eV}$ .

Domaine de masse : 1 à 700 daltons.

Tension d'accélération :  $3 \text{ kV}$ .

Résolution ( $M/\Delta M$ ) : 1 000.

## 3. Résultats et discussion.

**3.1 ETUDE DU CRACKING DU TRIMÉTHYLGALLIUM.** — Le triméthylgallium a une structure monomérique plane (26).

La distance M-C =  $1,967 \times 10^{-10} \text{ m}$ . L'angle de liaison est de  $118^{\circ}$ . L'énergie de liaison  $\text{Me}_2\text{Ga-Me} = 249 \text{ kJ.mole}^{-1}$ . Les propriétés chimiques du TMG font l'objet des références [26, 27].

La figure 3 représente les courbes de cracking obtenues dans l'hydrogène et dans l'hélium, et la figure 4 la loi d'Arrhénius dans l'hydrogène. Les températures  $T_{50\%}$ (\*) de cracking sont : dans l'hydrogène  $T_{50\%} = 495 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ; dans l'hélium :  $T_{50\%} = 576 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Yoshida *et al.* [13]. En revanche, P. W. Lee *et al.*, n'observent pas de variation de température ( $T_{50\%}$ ) avec le gaz porteur [28].

Dans l'hydrogène, il n'a pas été observé d'espèces intermédiaires tel que  $\text{Me}_2\text{GaH}$  ou  $\text{MeGaH}_2$ .  $\text{Me}_2\text{Ga}$  n'a pas été détecté : sa présence aurait dû modifier l'empreinte du spectre de masse de TMGa. Le produit du cracking est le méthane.

Dans l'hélium, la réaction ne suit pas la loi d'Arrhénius, il n'a donc pas été possible de déterminer l'ordre et l'énergie d'activation. Le principal produit de réaction est l'éthane. Une très petite quantité de méthane pourrait se former, le pic de masse  $m/e = 16$  peut également provenir de la fragmentation de l'éthane par réarrangement.

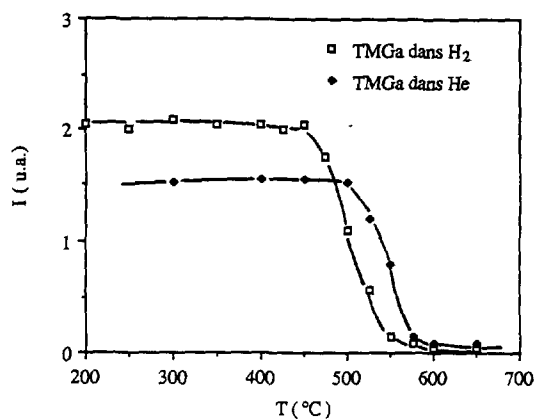


Fig. 3. — Courbes de cracking du TMGa dans l'hydrogène et dans l'hélium.  
[TMGa cracking curves in Hydrogen and Helium.]

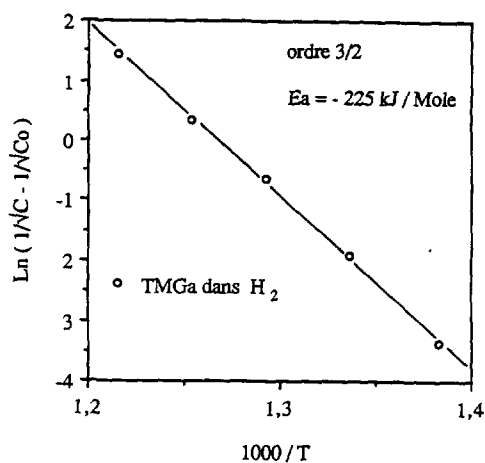


Fig. 4. — Courbe d'Arrhénius du TMGa.  
[Arrhenius curve of TMGa.]

Ces résultats montrent l'importance du rôle joué par l'hydrogène dans le mécanisme de cracking du TMGa.

Le tableau I regroupe les paramètres cinétiques (Ordre, constante de vitesse  $K$ , énergie d'activation) calculés à partir des résultats expérimentaux. Les valeurs trouvées sont comparables à celles de Jacko [29] obtenues dans le toluène :

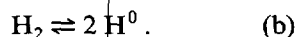
$$\text{Log}_{10} K = 15,54 - 248,710/2,303 RT.$$

L'ordre de 3/2 (la méthode de détermination des ordres de réaction est reportée en annexe 1), qui est en désaccord avec les hypothèses de Yoshida *et al.* [13] et Jacko [29], est l'ordre global de la réaction dans la phase vapeur. Il se décompose en un ordre 1 pour la

Tableau I. — Paramètres cinétiques du cracking de TMGa dans l'hydrogène et dans l'hélium.

Gaz porteur	Température de cracking	Ordre $T_{50\%}$ (°C)	Energie d'activation (kJ/mole)	$\text{Log}_{10} K = \text{Log}_{10} K_0 - E_a/2,303 RT$
Hydrogène	495 °C	3/2	225	15,3-225/2,303 RT
Hélium	576 °C	indéfini	—	—

réaction faisant intervenir le TMGa (a) et un ordre 1/2 pour la réaction d'équilibre de l'hydrogène (b).



Cette hypothèse justifierait le rôle de l'hydrogène comme accélérateur de cracking (abaissement de la  $T_{50\%}$ ).

3.2 ETUDE DU CRACKING DU TRIMÉTHYLANTIMOINE. — Le triméthylantimoine a une structure pyramidale [30]. Les énergies de liaison données dans la littérature [31] sont :

- $\text{Me}_2\text{Sb-Me} = 271,7 \text{ kJ/mole}$
- $\text{MeSb-Me} = 196,4 \text{ kJ/mole}$
- $\text{Sb-Me} = 195,6 \text{ kJ/mole}$ .

3.2.1 Autocatalyse de TMSb. — La figure 5 représente la courbe de cracking de TMSb dans l'hydrogène tracée à partir de l'ion moléculaire  $\text{TMSb}^+$  ( $m/e = 166$  daltons). Le réacteur étant propre, l'essai réalisé en température croissante ne se superpose pas à celui effectué en température décroissante. Cette hystérésis peut s'expliquer par une autocatalyse du cracking provoquée par la présence d'antimoine formé lors du premier essai. La  $T_{50\%}$  de tracking s'abaisse progressivement aux cours des premiers crackings pour ensuite se stabiliser. Il n'a pas été observé d'hystérésis dans l'hélium. Ceci suggère que l'antimoine métal en présence

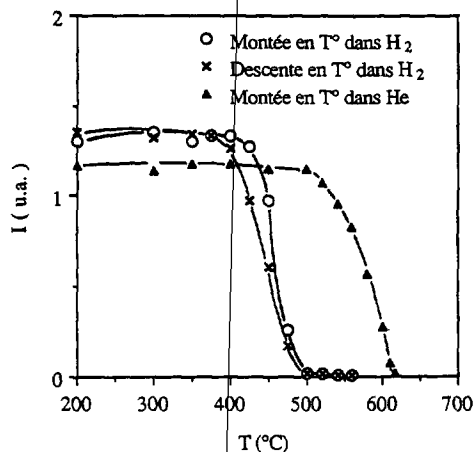


Fig. 5. — Courbes de cracking du TMSb dans l'hydrogène et dans l'hélium.

[TMSb cracking curves in Hydrogen and Helium.]



d'hydrogène provoque la formation d'un intermédiaire réactionnel très actif, certainement de l'hydrogène radicalaire.

3.2.2. *Découverte d'un composé intermédiaire.* — Sur la figure 6, ont été tracées les courbes de cracking de TMSb dans  $H_2$  obtenues à partir des ions  $Sb^+$ ,  $MSb^+$ ,  $DMSb^+$  et  $TMSb^+$ . Normalement toutes les courbes devraient se superposer exactement car l'empreinte constituée par toutes les hauteurs relatives des fragments ioniques d'un spectre de masse, obtenu par impact électronique, d'une substance pure est constante quelle que soit la concentration de cette substance. L'apparition d'un décalage entre la courbe de cracking de l'ion  $TMSb^+$  et celles des autres ions fragments suggère la formation d'un nouveau composé dont certains ions fragments identiques à ceux obtenus à partir de TMSb viendraient se superposer au spectre de TMSb.

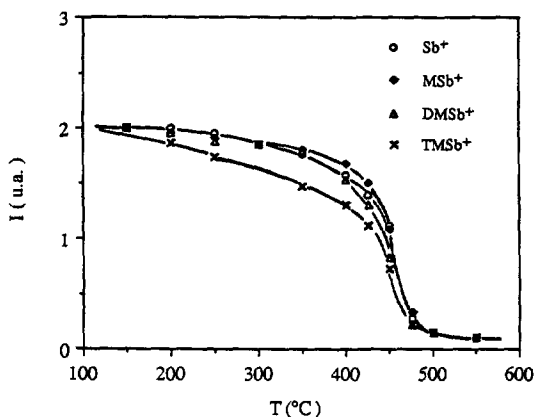


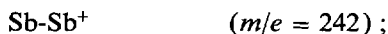
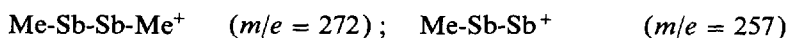
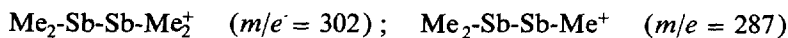
Fig. 6. — Courbes de cracking à partir des ions fragments de TMSb dans  $H_2$ .

[Cracking curves from TMSb fragment ions in Hydrogen.]

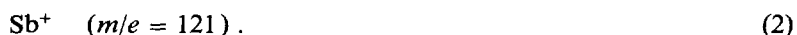
Cette hypothèse a été vérifiée en récupérant par piégeage dans l'azote liquide les gaz de cracking du TMSb. Dans ces conditions, un composé intermédiaire a été détecté et identifié :

Il s'agit de la tétraméthyldistibine ;  $Me_2-Sb-Sb-Me_2$ .

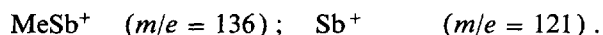
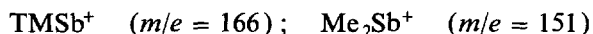
Sous impact électronique elle donne les ions fragments suivants :



et



Les fragments des lignes (1) et (2) sont les mêmes, aux intensités relatives et à l'ion moléculaire près, que ceux du spectre de masse de TMSb :



La présence d'un composé intermédiaire de ce type avait été pressenti par Jacko [32].

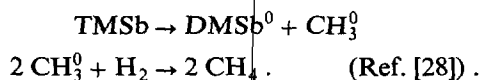
3.2.3 *Cracking de TMSb.* — La courbe de cracking du TMSb dans l'hélium est représentée figure 5. La température de cracking  $T_{50\%}$  est augmentée de 95 °C. Aucun composé intermédiaire n'a été détecté par spectrométrie de masse.

Le tableau II regroupe l'ensemble des résultats cinétiques dans l'hydrogène et dans l'hélium obtenus pour le TMSb :

Tableau II. — Paramètres cinétiques du cracking de TMSb dans l'hydrogène et dans l'hélium.

Gaz porteur	Température de cracking $T_{50\%}$ (°C)	Ordre	Energie d'activation (kJ/mole)	$\text{Log}_{10} K = \text{Log}_{10} K_0 - E_a/2,3 RT$
Hydrogène	465 °C	1	213	15-213/2,3 RT
Hélium	560 °C	1 ou < 1	280	18-280/2,3 RT

Dans l'hydrogène, les mécanismes réactionnels probables du cracking de TMSb sont :



Du méthane se forme dans l'hydrogène, et principalement de l'éthane dans l'hélium. Les cinétiques de formation de ses composés ont été étudiées et sont présentés dans ce qui suit.

### 3.3 DÉTERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES DE FORMATION DU MÉTHANE ET DE L'ÉTHANE AU COURS DU CRACKING DE TMSb.

3.3.1 *Etude de la formation du méthane.* — Dans l'hydrogène, le principal produit de réaction est le méthane. De l'éthane se forme seulement à partir de 525 °C. La quantité d'éthane est environ 20 fois plus faible que celle du méthane (Fig. 7). Ces deux gaz se forment à partir des radicaux méthyl libérés lors de l'étape primaire de la décomposition thermique.

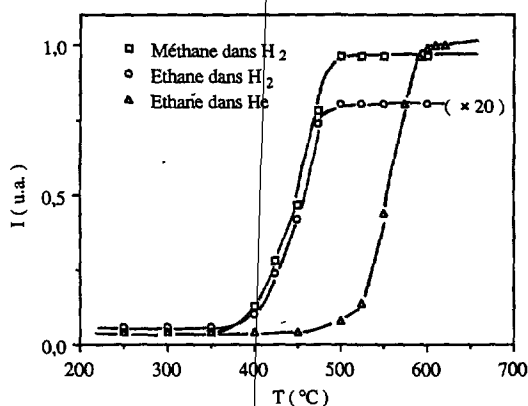
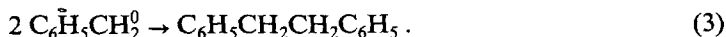
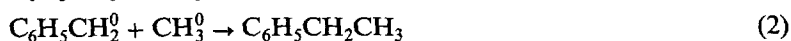
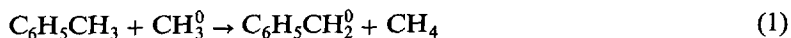


Fig. 7. — Courbes d'apparition du méthane et de l'éthane dans l'hydrogène et dans l'hélium.

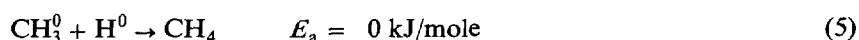
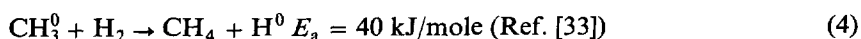
[Formation curves of methan and ethan in Hydrogen and Helium.]

Cette hypothèse a été vérifiée en injectant simultanément dans le réacteur du toluène et du TMSb. Dans ces conditions les radicaux méthyl réagissent avec le toluène pour donner de l'éthylbenzène selon les réactions suivantes :



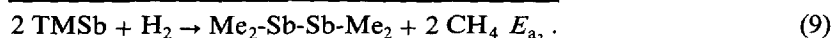
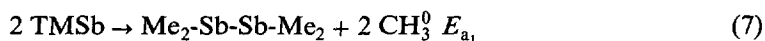
L'éthylbenzène (réaction 2) a été détecté par spectrométrie de masse. Par contre, le produit de la réaction 3 n'a pas été observé car en raison de sa trop faible tension de vapeur, il s'est piégé dans la ligne de prélèvement.

L'ordre expérimental de la réaction de formation du méthane est 2. La réaction de formation en accord avec Lee *et al.* (28) doit être la somme des deux réactions élémentaires :



L'énergie d'activation expérimentale est égale à :  $E_{a_3} = 243 \text{ kJ/mole}$ .

Elle correspond aux réactions suivantes :



On peut en déduire l'énergie d'activation  $E_{a_2}$ .

$$E_{a_2} = E_{a_3} - E_{a_1}$$

soit

$$E_{a_2} = 243 - 209 = 34 \text{ kJ/mole}.$$

Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle de la littérature [33] aux erreurs expérimentales près. La constante de vitesse de la réaction suit la loi suivante :

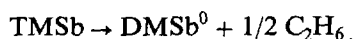
$$\text{Log}_{10} K = 14 - 243/2,303 R.$$

On constate que  $\text{Log}_{10} K_0 = 14$  est du même ordre de grandeur que pour TMSb ( $\text{Log}_{10} K_0 = 15$ ) et inférieur, ce qui est logique puisque la valeur du facteur préexponentiel représente la constante de vitesse absolue globale de formation de  $\text{CH}_4$  à partir du TMSb (réactions 7 + 8). On en déduit aussi que la réaction la plus lente est la 8.

3.3.2 *Etude de la formation de l'éthane.* — La courbe de formation de l'éthane est représentée figure 7. Dans l'hélium l'ordre global de la réaction de formation de l'éthane est 1/2. Il est possible que celui-ci corresponde à la réaction suivante :



qui est équivalent à :



L'énergie d'activation est de 300 kJ/mole et l'expression de la constante de vitesse est la suivante :

$$\text{Log}_{10} K = 10 - 300/2,303 RT .$$

La valeur de la constante de vitesse absolue (facteur préexponentiel) est identique à celle de la littérature [33].

3.4 ETUDE DU CRACKING DU MÉLANGE TMSb/TMGa. — Les courbes de cracking sont représentées figure 8 et le tableau III rassemble les résultats obtenus :

Tableau III. — Paramètres cinétiques du mélange TMGa/TMSb dans l'hydrogène et dans l'hélium.

Gaz porteur	Hydrogène		Hélium	
	TMGa	TMSb	TMGa	TMSb
Organométallique	TMGa	TMSb	TMGa	TMSb
Température $T_{50\%}$	495 °C	465 °C	555 °C	555 °C
Ordre	3/2	1	2	2
Energie d'activation	209 kJ/mole	142 kJ/mole	341 kJ/mole	347 kJ/mole
$\text{Log}_{10} K$	14,5-209/2,3 RT	11-142/2,3 RT	20-341/2,3 RT	22-347/2,3 RT

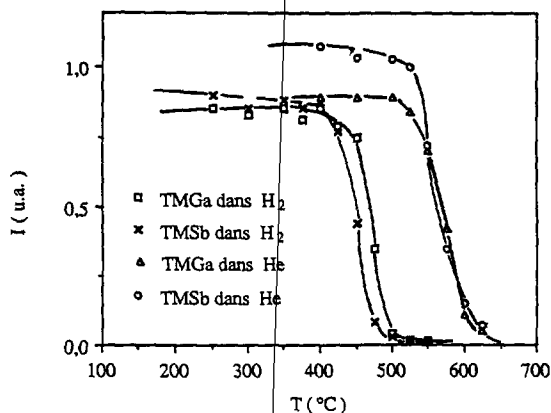


Fig. 8. — Courbes de cracking du mélange TMGa/TMSb dans l'hydrogène et dans l'hélium.

[Cracking curve of TMGa/TMSb mixture in Hydrogen and Helium.]

Dans l'hydrogène, on remarque l'abaissement de l'énergie d'activation du TMSb dans le mélange. Ceci est difficilement explicable car TMSb et TMGa ont un rôle symétrique. De ce fait, on ne comprend pas pourquoi seule l'énergie d'activation de pyrolyse de TMSb serait abaissée. On ne se hasarderait donc pas à donner un mécanisme de réaction mais une explication de cet abaissement peut venir de la présence d'un ou plusieurs complexes de coordination dans la phase vapeur. Coates [34] a étudié ceux-ci formés entre le TMGa et des composés donneurs de la colonne Vb, dont le complexe de coordination formé avec TMSb.

$\text{Me}_3\text{Ga-SbMe}_3$  est le composé le moins stable, il est complètement dissocié en phase vapeur à 100 °C, son point de fusion se situe autour de 1 °C, son point d'ébullition extrapolé serait de 95 °C, au-delà de cette température ce complexe est entièrement dissocié.

A 25 °C la pression de vapeur théorique du complexe au-dessus de sa phase liquide peut être calculée au moyen de la relation suivante :

$$\log_{10}(P)_{\text{mm Hg}} = - (A/T) + B$$

où  $A = 2\,105$  ;  $T = 300\text{ K}$  ;  $B = 8,591$  .

On en déduit :

$$P = 37\text{ mm Hg ou } 5 \times 10^{-2}\text{ atm .}$$

En phase vapeur, l'équilibre suivant s'établit :



$$\frac{(p_{\text{TMGa-TMSb}})}{(p_{\text{TMGa}})(p_{\text{TMSb}})} = K_{p_{\text{comp}}} .$$

Le  $K_p$  n'a pu être déterminé par Coates car le complexe est complètement dissocié à 100 °C. En M.O.V.P.E., la pression d'entrée des deux organométalliques dans le réacteur est de  $10^{-4}$  atm. Dès qu'ils sont en présence l'un de l'autre et pour une température inférieure à 100 °C (à proximité de l'entrée du réacteur), il est donc possible qu'il se forme en phase vapeur le complexe TMGa-TMSb. De même son existence dans le milieu réactionnel en tant que composé intermédiaire, même à une température assez basse, contribue à abaisser l'énergie d'activation de la réaction de cracking. Ce complexe n'a pu être détecté par le spectromètre de masse car la source d'ionisation est toujours à une température supérieure à 100 °C.

Dans l'hélium, l'ordre égal à 2 indique que des réactions différentes de celles rencontrées lorsque les composés étaient crackés seuls ont eu lieu. Les facteurs préexponentiels sont voisins et élevés. Les réactions sont donc très rapides. On ne détecte pas de tétraméthyl-distibine, le seul produit de réaction détecté est l'éthane. Les températures de cracking et les énergies d'activation sont les mêmes ou très proches. Le fait de mélanger les deux organométalliques provoque un abaissement des  $T_{50\%}$ . Le cracking doit se produire à partir d'un composé contenant les deux organométalliques certainement le complexe cité précédemment.

#### 4. Conclusions.

L'hydrogène intervient sûrement dans les mécanismes réactionnels du cracking de TMGa, de TMSb et du mélange. Des composés intermédiaires ont été mis en évidence :

Le complexe TMSb-TMGa à une température inférieure à 100 °C et la tétraméthyl-distibine ( $\text{Me}_2\text{Sb-SbMe}_2$ ) a une température proche des conditions d'épitaxie.

Dans l'hydrogène comme dans l'hélium, la réaction la plus lente est la recombinaison des radicaux libres primaires formés au cours du cracking (petits facteurs préexponentiels). Ce fait accroît le risque de recombinaisons indésirables au voisinage ou sur le substrat au cours de la croissance.

Dans l'hélium, l'absence d'hydrogène limite la formation de composés intermédiaires au complexe TMGa-TMSb à basse température. La tétraméthyl-distibine ne se forme plus. Comme le montre l'étude cinétique de formation de l'éthane dans l'hélium, les mécanismes de réactions sont plus simples, TMSb se dissociant directement en  $\text{DMSb}^0$  et en éthane.

Le cracking du mélange amène toujours une diminution soit des énergies d'activations soit des températures  $T_{50\%}$  due à la formation du complexe TMSb-TMGa. Dans l'hydrogène les ordres des réactions sont conservés mais dans l'hélium les ordres de réactions passent à 2 et

toutes les grandeurs mesurées tendent à devenir identiques. A la vue de ces résultats, l'épitaixie sous gaz inerte peut être intéressante à étudier (moins de composés intermédiaires) sous réserve que la température plus élevée ne soit pas un obstacle.

### 5. Annexe : détermination de l'ordre des réactions.

5.1 PAR LA VARIATION DU TEMPS DE RÉSIDENCE. — On vérifie directement la loi de vitesse  $V = K(I)^p$  à température constante. La température choisie est celle de la  $T(50\%)$ .

$V = -dI/dt$  ;  $p$  = ordre de la réaction ;  $I$  = intensité du signal.

On trace :

$$\text{Log } -dI/dt = \text{Log } K + p \text{ Log } I .$$

5.2 PAR LA VARIATION DE LA TEMPÉRATURE. — On trace les équations de vitesse de chaque ordre en fonction de la température. Seul le bon ordre donnera une droite. Il faut admettre que l'ordre est constant dans le domaine de température étudié.

Ordre 1/2	$\text{Log } (2((I_0)^{1/2} - (I)^{1/2}))$	$= \text{Log } K_0 - E_a/RT$
Ordre 1	$\text{Log } (\text{Log } (I_0/I))$	$= \text{Log } K_0 - E_a/RT$
Ordre 3/2	$\text{Log } (2((I)^{-1/2} - (I_0)^{-1/2}))$	$= \text{Log } K_0 - E_a/RT$
Ordre 2	$\text{Log } ((I)^{-1} - (I_0)^{-1})$	$= \text{Log } K_0 - E_a/RT .$

### Bibliographie

- [1] MANASEVIT H. M., *Appl. Phys. Lett.* **12** (1968) 156.
- [2] MANASEVIT H. M., SIMPSON W., *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 1725.
- [3] MONTEIL Y., BERTHET M. P., FAVRE R., HARISS A., BOUIX J., VAILLE M., GIBART P., *J. Crystal Growth* **77** (1986) 172-181.
- [4] GILLING L. J., *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 634-644.
- [5] CHINOY P. B., AGNELLO P. D., GHANDHI S. K., *J. Electron. Materials* **17** (1988) 193-499.
- [6] BUCHAN N. I., LARSEN C. A., STRINGFELLOW G. B., *Appl. Phys. Lett.* **51** (13) (1987) 1024-1026.
- [7] LARSEN C. A., STRINGFELLOW G. B., *J. Crystal Growth* **75** (1986) 247-254.
- [8] CHEN C. H., LARSEN C. A., STRINGFELLOW G. B., BROWN D. W., ROBERTSON A. J., *J. Crystal Growth* **77** (1986) 11-18.
- [9] LARSEN C. A., BUCHAN N. I., STRINGFELLOW G. B., *J. Crystal Growth* **85** (1987) 148-153.
- [10, 11] BUCHAN N. I., LARSEN C. A., STRINGFELLOW G. B., *J. Crystal Growth* **92** (1988) 591-604 et 605-615.
- [12] LARSEN C. A., BUCHAN N. I., LI S. H., STRINGFELLOW G. B., *J. Crystal Growth* **93** (1988) 15-19.
- [13, 14] LARSEN C. A., BUCHAN N. I., LI S. H., STRINGFELLOW G. B., *J. Crystal Growth* **94** (1989) 663-672 et 673-682.
- [15] LI S. H., LARSEN C. A., BUCHAN N. I., STRINGFELLOW G. B., *J. Electron. Materials* **18** (1989) 457-464.
- [16] BAUGH P. J., CASSON A., JONES M. W., JONES A. C., *Chemtronics* **2** (1987) 93-97.
- [17] DAVIES J. I., PARROTT M. J., WILLIAMS J. O., *J. Crystal Growth* **79** (1986) 363-370.
- [18] YOSHIDA M., WATANABE H., UESUGI F., *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 677-679.
- [19] YOSHIDA M., *J. Crystal Growth* **88** (1988) 16-22.
- [20] LEE P. W., OMSTEAD T. R., MCKENNA D. R., JENSEN K. F., *J. Crystal Growth* **93** (1988) 132-142.
- [21] FRAAS L. M., MCLEOD P. S., CAPE J. A., PARTAIN L. D., *J. Crystal Growth* **68** (1984) 490-494.
- [22] ARENS G., HEINECKE H., PUTZ N., LUTH H., BALK P., *J. Crystal Growth* **76** (1986) 305-310.
- [23] PLASS C., HEINECKE H., KAYSER O., LUTH H., BALK P., *J. Crystal Growth* **88** (1988) 455-464.

- [24] MASHITA M., HORIGUCHI S., SHIMAZU M., KAMON K., MIHARA M., ISHII M., *J. Crystal Growth* **77** (1986) 194-199.
- [25] AGNELLO Paul D., GHANDHI Sorab K., *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 1530-1534.
- [26] BEAGLEY B., SCHMIDLING D. G., STEER I. A., *J. Mol. Struct.* **21** (1974) 437.
- [27] TUCK D. G., *Comprehensive organometallic chemistry*, Ed. Sir Geoffrey Wilkinson (FRS, Pergamon Press) Oxford.
- [28] LEE P. W., OMSTEAD T. R., MCKENNA D. R., JENSEN K. F., *J. Crystal Growth* **85** (1987) 165-174.
- [29] JACKO M. G., PRICE S. J. W., *Can. J. Chem.* **41** (1963) 1560-1567.
- [30] WARDEN J. L., *Comprehensive organometallic chemistry*, Ed. Sir Geoffrey Wilkinson (FRS, Pergamon Press) Oxford.
- [31] WINTERS R. E., KISER R. W., *J. Organometal. Chem.* **10** (1967) 7-14.
- [32] PRICE S. J. W., TROTMAN-DICKENSON A. F., *Trans. Faraday Soc.* **54** (1958) 1630-1637.
- [33] EMANUEL N., KNORRE D., *Cinétique Chimique* (Ed. Mir. Moscou).
- [34] COATES G. E., *J. Chem. Soc.* (1951) 2003-2013.