



HAL
open science

CVD dans le système CH SiCl /H : cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC+Si, modélisation

Andrei Josiek

► **To cite this version:**

Andrei Josiek. CVD dans le système CH SiCl /H : cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC+Si, modélisation. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1995. Français. NNT : . tel-03615483

HAL Id: tel-03615483

<https://hal.science/tel-03615483>

Submitted on 21 Mar 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.

N° d'ordre : 1382

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Andrei JOSIEK**
Diplomphysiker

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

CVD dans le système $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC+Si, modélisation.

Soutenue le : 26 octobre 1995

Après avis de : MM. G. Wahl
L. Vandenbulcke

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. R. Cadoret, Professeur
X. Bourrat, Chargé de Recherche au CNRS
G. Wahl, Professeur
L. Vandenbulcke, Directeur de Recherche au CNRS
S. Goujard, Ingénieur à la SEP
R. Naslain, Professeur
F. Langlais, Chargé de Recherche au CNRS

Président
Rapporteur
Examineurs

N° d'ordre : 1382

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Andrei JOSIEK**

Diplomphysiker

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

CVD dans le système $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC+Si, modélisation.

Soutenue le : 26 octobre 1995

Après avis de : MM. G. Wahl
L. Vandenbulcke

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. R. Cadoret, Professeur
X. Bourrat, Chargé de Recherche au CNRS
G. Wahl, Professeur
L. Vandenbulcke, Directeur de Recherche au CNRS
S. Goujard, Ingénieur à la SEP
R. Naslain, Professeur
F. Langlais, Chargé de Recherche au CNRS

Président
Rapporteur
Examineurs

Für meine Liebste Caro

*qui déteste les maths
mais jamais plus ceux qui les aiment...*

Dank an Mutti und Vati

Merci à Jeannine et Albert

Risiko

Es gibt zwei verschiedene Haltungen
Gegenüber dem Leben.
Die eine: Streben nach Sicherheit.
Die andere: Sich über Schicksal und Zeit
Und alles das erheben.

Das Risiko muß man bejahen:
Man arbeitet ohne Seil.
Es macht nichts, wenn man sich außen verletzt:
Innen bleibt man heil.

Das ist die Haltung der Sucher und Finder:
Nicht auf Sicherheit, auf Sinn eingestellt,
Können sie auf fast alles verzichten,
Nur nicht auf ihren Entwurf von der Welt.

Eva Strittmatter, "Beweis des Glücks"

Ce travail a été réalisé de novembre 1992 à octobre 1995 au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS), UMR-47 (SEP-CNRS-Université Bordeaux I) dirigé par le Professeur R. NASLAIN.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers les Professeurs R. NASLAIN et P. HAGENMULLER, de l'Université Bordeaux I. Sans leur aide, je n'aurais pu préparer la présente thèse.

Le Prof. NASLAIN a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire. Je lui sais gré de l'intérêt scientifique qu'il m'a prodigué et de son soutien décisif.

L'obtention de mon allocation de recherche n'a été possible que grâce à l'appui du Prof. HAGENMULLER. Je lui exprime ma sincère reconnaissance.

Je remercie également le Dr. Gérard VIGNOLES, Maître de Conférence à l'Université Bordeaux I, pour son intérêt en vue d'une collaboration avec moi, et de s'être prononcé en faveur de mon entrée au LCTS.

Le Dr. Francis LANGLAIS, Chargé de Recherche au CNRS, a suivi avec assiduité, en tant que directeur de thèse, mon travail. Je le remercie pour les nombreuses discussions scientifiques et autres que nous avons eues ensemble, pour sa large disponibilité, sa gentillesse, sincérité et franchise, et pour son aide appréciable dans la correction du mémoire de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon estime personnelle.

Je remercie le Dr. Fabienne LOUMAGNE pour m'avoir initié à la technologie du dépôt en phase vapeur avec gentillesse et une grande disponibilité, et pour m'avoir fait part de son expérience et de ses résultats de recherche qui m'ont été très utiles dans l'approche de mon travail.

Le Dr. Xavier BOURRAT, Chargé de Recherche au CNRS, a consacré une grande partie de son temps pour m'apprendre à manipuler le microscope électronique en transmission. Je l'en remercie beaucoup ainsi que pour les discussions intéressantes que nous avons eues.

Ich danke herzlichst Prof. Dr. G. WAHL von der Universität Braunschweig, als einer der Gutachter für die Dissertation fungiert zu haben. De même, je remercie cordialement le Dr. L. VANDENBULCKE, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir accepté d'évaluer la présente thèse en tant que rapporteur.

J'adresse également mes remerciements au Professeur R. CADORET, de l'Université Clermont-Ferrand II, d'avoir présidé mon jury de thèse, et au Dr. S. GOUJARD, Ingénieur à la SEP, d'avoir accepté de faire partie de ce jury, et de l'intérêt qu'ils ont ainsi porté à mon travail.

Que Madame Muriel ALRIVIE, Technicienne supérieure au LCTS, soit remerciée pour l'excellente préparation, par amincissement ionique, d'échantillons pour l'observation en microscopie électronique en transmission.

Je remercie Monsieur Bruno HUMEZ, Technicien supérieur au LCTS, d'avoir effectué, avec compétence, quelques réparations indispensables à la poursuite de mes expériences.

Je tiens à remercier les secrétaires du LCTS, Madame Florence CROIZER, Mademoiselle Cécile DUPOUY et Madame Josette FORGET pour leur sympathie, et le temps qu'elles m'ont consacré.

Je remercie le Dr. Sylvie SCHAMM, Chargée de Recherche au CNRS (LOE-CEMES Toulouse) pour ses analyses en microscopie électronique en transmission, en particulier son étude EXELFS qui devrait apporter des éclaircissements nouveaux sur la localisation de l'excès de Si dans les dépôts SiC+Si, et semble corroborer certaines conclusions du paragraphe II.5 du présent mémoire. Nous regrettons de ne pas avoir pu tenir compte de ses résultats dans la rédaction du mémoire de thèse.

Je remercie Monsieur Ch. ROBIN-BROSSE, Ingénieur à la SEP, détaché au LCTS, de l'attention qu'il a portée à mon travail.

J'adresse ma gratitude au Dr. Azzedine TAZI-HEMIDA pour avoir rendu notre cohabitation dans le même bureau très agréable, et de m'avoir appris des tas de choses, "Choukrane".

Que tous les membres du LCTS qui m'ont apporté leurs aide et sourire soient remerciés.

Je remercie le Ministère de la Recherche et de la Technologie, et la Société Européenne de Propulsion (SEP) pour leur aide financier (sous forme d'une allocation de recherche). En particulier, je suis reconnaissant à la SEP d'avoir permis l'acquisition d'un nouvel ensemble microbalance/ordinateur grâce auquel l'étude du paragraphe II.4 fut possible.

Erratum.

- La légende de la fig. 1 de l'annexe BIII doit être corrigée pour la partie II de cette figure : "... and for different temperatures T, and Q=200sccm, $\alpha=5$ (II) ...".
- La référence [17] de l'annexe BIII doit être remplacée par "J. Europ. Ceram. Soc. 15(1995) 81", avec les mêmes auteurs.
- La publication de l'annexe BIII dans Advanced Materials CVD est acceptée.
- Le mot "côte" que l'on trouve dans la légende de certaines figures, doit être remplacé par "cote".

Sommaire.

I. Introduction générale.	4
I.1. Le carbure de silicium (SiC).	4
I.1.1. Structure de SiC.	4
I.1.2. Propriétés de SiC / Applications.	4
I.1.3. Elaboration de SiC.	5
I.2. Le dépôt en phase vapeur de SiC (CVD).	5
I.2.1. Principe de la CVD.	5
I.2.2. Précurseurs pour la CVD de SiC.	6
I.2.3. Connaissances générales sur la CVD dans le système MTS/H ₂ en réacteur à parois chaudes.	7
I.2.4. Vitesse de décomposition homogène de MTS.	9
I.3. Motivation du présent travail.	10
Références.	13
II. Résultats.	19
II.1. Détails expérimentaux.	19
II.1.1. Contrôle des débits et de la pression totale.	19
II.1.2. Contrôle de la température, profil thermique.	20
II.1.3. Paramètres expérimentaux.	21
II.1.4. Caractérisation générale du transport dans le réacteur.	21
II.1.5. Mesures des vitesses de dépôt et choix des substrats.	22
II.1.6. Les ordres partiels de la vitesse de dépôt par rapport aux paramètres expérimentaux.	23

II.2. Cinétique de CVD de SiC à partir de MTS/H₂ dans des conditions de faible décomposition de MTS.	25
II.2.1. Introduction.	25
II.2.2. Etude cinétique expérimentale.	26
II.2.3. Modélisation de la vitesse de dépôt selon le modèle Langmuir-Hinshelwood.	28
II.2.4. Ajustement du modèle et discussion.	33
II.2.5. Conclusions.	36
II.3. Cinétique de dépôt de céramique base SiC à partir de MTS/H₂ dans des conditions de décomposition moyenne de MTS.	38
II.3.1. Introduction.	38
II.3.2. Cinétique expérimentale.	38
II.3.3. Discussion.	41
II.3.4. Conclusions.	43
II.4. Cinétique de la transition entre deux régimes A et B de CVD dans le système MTS/H₂ (A: SiC stœchiométrique microcristallisé, et B : SiC+Si nanocristallisé).	44
II.4.1. Introduction.	44
II.4.2. Etude cinétique des transitions entre région A et région B.	44
II.4.3. Discussion.	46
II.4.4. Etude par microscopie électronique en transmission.	48
II.4.5. Conclusions.	50
II.5. Prédiction de la localisation de l'excès de Si dans les dépôt SiC+Si par des calculs d'énergie totale.	52
II.5.1. Définition des nanocristaux modèles.	52
II.5.2. Diffusion de Si à la surface (111) par échange avec des premiers voisins.	52

II.5.3. Répartition des atomes de Si excédentaires dans la deuxième couche. ...	54
II.5.4. Corrélation entre taille des nanocristaux et composition Si/C du dépôt. ..	56
II.5.5. Conclusions.	57
Références.	59
III. Conclusions générales.	63
Annexes.	67
AI. CVD de SiC excédentaire en Si : dépôts parallèles de SiC et de Si?	67
AI.1. Résultats expérimentaux.	67
AI.2. Modèle de dépôt "non parallèle".	68
AI.3. Conclusions.	69
Références.	70
AII. Dédution de la relation (16) du paragraphe II.2.	71
AIII. Dédution de la relation (17) du paragraphe II.2.	74
AIV. Méthode de calcul d'énergie totale.	75
Références.	79
B. Publications.	80
BI. Residence-Time Dependent Kinetics of CVD Growth of SiC in the System MTS/H ₂	80
BII. Kinetics of CVD of Stoichiometric and Si-Excess SiC in the System MTS/H ₂ at Medium Decomposition of MTS.	95
BIII. A Study of the Transition between Growth of Stoichiometric and Silicon-excess Silicon Carbide by CVD in the System MTS/H ₂	109
BIV. Nonstoichiometry and Nanocrystallization of Silicon-rich Silicon Carbide Deposited by Chemical Vapor Deposition.	121

I. Introduction générale.

I.1. Le carbure de silicium (SiC).	4
I.2. Le dépôt en phase vapeur de SiC (CVD).	5
I.3. Motivation du travail de thèse.	10
Références.	13

I. Introduction générale.

I.1. Le carbure de silicium (SiC).

I.1.1. Structure de SiC.

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau de grand intérêt scientifique et industriel. Le carbone (C) et le silicium (Si) sont les éléments les plus légers possédant quatre électrons de valence, et donc aptes à former des cristaux stables (C, Si et SiC). Les cristaux de SiC sont de structure blende ou wurtzite, ou existent sous forme de polytypes variant entre ces deux structures [1]. Dans un cristal de SiC, chaque atome de Si est entouré de quatre atomes de C avec lesquels il forme des liaisons covalentes fortes. Ces quatre atomes de C sont localisés sur des sites tétraédriques (abstraction faite de certaines relaxations). La distance interatomique Si–C est environ 1.9Å. En pratique, l'écart à la stœchiométrie dans un cristal de SiC est très faible puisque remplacer des atomes de Si (ou de C) par des atomes de C (ou de Si) déstabiliserait la structure cristalline. D'une part, la taille d'un atome de Si est trop grande et la liaison Si–Si trop faible pour que la position d'un atome de Si sur un site de C soit stable. D'autre part, un excès de C et les distorsions qui lui seraient associées, favoriserait la formation d'une variété de carbone autre que le diamant (par exemple, le graphite). Tout excès de Si ou C dans des cristaux de SiC stœchiométriques devrait former une deuxième phase [23,33].

I.1.2. Propriétés/Applications de SiC.

Le carbure de silicium possède de remarquables propriétés [2,51]. Il est semi-conducteur avec une bande interdite dont la largeur varie selon le polytype, et possède une conductivité thermique élevée ainsi qu'une bonne mobilité électronique ce qui suscite des applications en micro-électronique. En atmosphère

inerte, il est thermiquement stable jusqu'à 2400-2500°C. Son module de Young, sa résistance à la rupture et sa dureté sont élevées (par exemple, seuls le carbure de bore (B_4C), le nitrure de bore cubique et le diamant sont plus durs). Par contre, il possède un caractère fragile marqué. Le SiC est résistant à l'oxydation jusqu'à 1500-1600°C. Toutes ces caractéristiques font de lui un matériau de choix pour des applications thermomécaniques, e.g. en tant que matrice céramique dans les composites [3].

I.1.3. Elaboration de SiC.

Du fait des nombreux domaines d'utilisation de SiC, son élaboration occupe depuis longtemps un vaste champ de recherche. Des monocristaux de SiC qui servent surtout en électronique, peuvent par exemple être obtenus par sublimation d'une charge de SiC microcristallin à 1800-2700°C [4]. La production de SiC proprement dite peut se faire par voie solide (réduction de la silice par du coke dans le procédé d'Acheson suivant $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO \uparrow$ à 2000-2500°C [5]), et par voie gazeuse. Parmi les techniques de synthèse de SiC par voie gazeuse, on note essentiellement : le dépôt réactif et conversion chimique [6], la pulvérisation radio-fréquence [7], l'implantation ionique [8], et la technique la plus répandue, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) avec ses dérivées telles que le dépôt thermochimique à nucléation contrôlée (CNTD) [9], l'épitaxie (chimique) [10,11] et la méthode vapeur-liquide-solide (VLS) [12].

I.2. Le dépôt en phase vapeur de SiC (CVD).

I.2.1. Principe de la CVD.

Le principe de base du procédé CVD est de faire réagir un mélange gazeux précurseur (de Si et de C pour la CVD de SiC) entraîné par un gaz vecteur (e.g. H_2) au voisinage d'un substrat (e.g. graphite, SiC ou SiO_2) placé dans la zone chaude

d'un réacteur (au moins 700-800°C pour SiC à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$). Le substrat se recouvre ainsi en continu du dépôt recherché. Le procédé CVD peut aussi être appliqué à la densification d'un matériau poreux afin d'améliorer ses propriétés. On parle alors d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) (cf. par exemple [15,16,55]).

Il existe deux types principaux de réacteurs de CVD [13,14,51,52,54] : Si seul le substrat est porté à haute température, on parle de réacteur à parois froides. Dans un réacteur à parois chaudes, les parois et le substrat sont chauffés. Le réacteur à parois froides a l'avantage de ne pas conduire à un dépôt sur les parois de la chambre de réaction ce qui peut augmenter le rendement de dépôt sur le substrat. Par contre, le fort gradient de température peut mener à un dépôt inhomogène en épaisseur sur le substrat. Les phénomènes mis en jeu dans le processus de dépôt sont par ailleurs beaucoup plus complexes. Dans cette étude, nous nous sommes limités au cas du réacteur à parois chaudes qui assure une bonne homogénéité du profil radial en température.

I.2.2. Précurseurs pour la CVD de SiC.

Les principaux précurseurs utilisés pour la CVD de SiC sont $\text{SiCl}_4+\text{CH}_4$, $\text{SiCl}_4+\text{CCl}_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ et CH_3SiCl_3 . Le méthyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3 , MTS), est le plus fréquemment utilisé, le plus souvent avec comme gaz vecteur l'hydrogène [13,14]. Cela peut s'expliquer par sa décomposition à des températures modérées (par exemple, dans une atmosphère d'hydrogène et à $T=900^\circ\text{C}$, la vitesse de décomposition est environ 0.8s^{-1} [17]), et le rapport 1 entre Si et C dans la molécule de MTS ce qui semblait favorable au dépôt d'un matériau constitué de SiC stœchiométrique.

I.2.3. Connaissances générales sur la CVD dans le système MTS/H₂ en réacteur à parois chaudes.

La vitesse de dépôt et la nature du matériau base SiC obtenu par CVD dépendent des conditions d'élaboration, à savoir, la température T, la pression totale P, la composition de la phase gazeuse (i.e. le rapport des pressions partielles initiales d'hydrogène et de MTS, $\alpha = P^0_{H_2}/P^0_{MTS}$), le débit total Q et la position du substrat dans le réacteur de CVD (cf. II.1.3). La nature physico-chimique du substrat peut également jouer un certain rôle dans la croissance de SiC, en particulier au stade initial du dépôt sur la surface du substrat [20-22].

Nature des dépôts.

De nombreuses études de la CVD de SiC dans le système MTS/H₂ s'accordent sur le fait que pour des températures pas trop élevées et des dilutions suffisantes du MTS dans l'hydrogène, le matériau déposé est soit microcristallin (contenant des cristallites de structure souvent colonnaire) et proche de la stœchiométrie, soit nanocristallin et excédentaire en Si [23-31,53]. Il a été observé qu'une augmentation de la pression totale peut conduire à une transition d'un dépôt de SiC quasi-stœchiométrique à un dépôt de SiC largement excédentaire en Si [23,29,30]. Les codépôts SiC/Si contiennent selon [23,29] des nanocristaux de SiC et de Si. Le dépôt de SiC avec un excès de carbone peut être obtenu à des températures plus élevées et pour de faibles rapports H₂/MTS ou bien par substitution de l'hydrogène par un gaz vecteur inerte comme l'argon [32,33].

Cinétique de dépôt.

Les résultats cinétiques (i.e. la dépendance de la vitesse de dépôt avec les paramètres d'élaboration) publiés jusqu'alors semblent assez dispersés [25-29,34-45,55]. Ainsi, les énergies d'activation apparentes E_a varient d'environ 40 à

800kJ/mol [25-29,34-42,44,45,55]. Cependant, il paraît acquis que l'énergie d'activation apparente devient faible pour les températures plus élevées. Cela est généralement attribué à la limitation de la cinétique de dépôt par des phénomènes de transport des espèces source à la surface du substrat. Dans ce cas, la vitesse de dépôt dépend approximativement linéairement du débit total du mélange gazeux. Pour des températures suffisamment basses, la vitesse de dépôt devrait être limitée par des réactions chimiques, responsables des énergies d'activation plus élevées.

Phase gazeuse.

Il a été établi que la phase gazeuse se trouve, dans des conditions typiques pour la CVD dans le système MTS/H₂, loin de l'équilibre thermodynamique [17-19,29,46,48]. La cinétique des réactions chimiques en phase gazeuse (réactions homogènes) devrait donc être importante pour la vitesse de dépôt. A ce jour, aucun modèle cinétique (schéma réactionnel) n'a pu être trouvé qui expliquerait l'ensemble des résultats expérimentaux de la CVD dans le système MTS/H₂, au moins pour le domaine où l'on suppose que des réactions chimiques limitent la cinétique de dépôt. Les tentatives de résolution du problème par des simulations numériques de l'évolution de la phase gazeuse en fonction du temps, et des réactions à la surface du substrat (réactions hétérogènes), restent limitées [47-50,56]. Cela est dû d'une part au fait que les vitesses de nombreuses réactions élémentaires sont inconnues, et d'autre part au choix même de ces réactions qui sont souvent postulées a priori (en particulier les réactions hétérogènes), faute d'une meilleure connaissance du processus de dépôt.

Peu d'études expérimentales sur l'évolution de la phase gazeuse ont en fait été menées (par spectroscopie de masse ou DRASC [17-19,29,46]), ce qui résulte certainement des difficultés techniques rencontrées dans ce type d'approche (par

exemple le dépôt sur les parois internes du réacteur). Il ressort de ces études que le méthane (CH_4), le chlorure d'hydrogène (HCl), et, pour des températures et pressions totales suffisamment élevées, le tétrachlorosilane (SiCl_4), devraient être les produits gazeux majeurs de la pyrolyse de MTS dans l'hydrogène. Il est pourtant difficile de donner des résultats quantitatifs fiables en ce qui concerne les vitesses de production de ces trois espèces. Les vitesses de décomposition homogène de MTS varient, mais la décomposition de MTS s'avère incomplète pour des températures modérées (e.g. inférieures à 950°C dans le cas de temps de séjour des gaz dans la zone chaude du réacteur inférieurs à la seconde (cf. I.2.4)). Cette décomposition est par ailleurs plus rapide dans l'hydrogène que dans les gaz inertes hélium et argon [18,19,46].

I.2.4. Vitesse de décomposition homogène de MTS.

Une étude récente par spectrométrie de masse, menée par Loumagne, des produits gazeux sortant du réacteur utilisé ici, a montré que dans les conditions $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, $Q=200\text{sccm}$ et $T=850^\circ\text{C}$, seulement une faible partie du MTS est décomposée, tandis qu'à $T=1025^\circ\text{C}$, la décomposition est pratiquement complète [29] (la vitesse des gaz dans notre four est $v_m \approx 16\text{cm/s}$ pour $T=925^\circ\text{C}$, $P=10\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$ - cf. II.1.4). A partir de cette étude, pour une longueur de la zone chaude $l \approx 0.08\text{m}$ (cf. fig. 2, paragraphe II.1 et [29]), et avec l'énergie d'activation de la décomposition $E_d=336\text{kJ/mol}$ déterminée expérimentalement par Burgess et Lewis [17], on obtient le facteur préexponentiel $k_0 \approx 9 \cdot 10^{14}\text{s}^{-1}$ pour la simple loi $dP_{\text{MTS}}/dt = k_0 P_{\text{MTS}} \exp[-E_d/(RT)]$, où P_{MTS} est la pression partielle de MTS en fonction du temps t . Il est proche de la valeur $k_0 = 7.6 \cdot 10^{14}\text{s}^{-1}$ trouvé par Burgess et Lewis pour une pression totale $P=101\text{kPa}$, $T=750-850^\circ\text{C}$ et $\alpha \approx 5$ [17]. Pour les températures et pressions totales de l'expérience de Burgess et Lewis, l'étude théorique **Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)** d'Allendorf et al. [57,58]

prédit une vitesse de décomposition de 5-7 fois plus faible [59]. Des expériences de Cagliostro et Riccitiello [46] ($T \approx 800-900^\circ\text{C}$, $P=101\text{kPa}$, mais une dilution beaucoup plus importante (1.47% MTS dans H_2)), on déduit un facteur préexponentiel d'un ordre de grandeur plus important que celui de Burgess et Lewis.

Ces résultats suggèrent que la présence d'hydrogène accélère la décomposition de MTS, par exemple par un mécanisme comprenant les réactions $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SiCl}_3 + \text{M}$, $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ et $\text{H} + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (M désignant ici une molécule qui transmet, par des collisions, de l'énergie à la molécule de MTS) [19]. Cela est en accord avec l'observation que la décomposition de MTS est plus rapide dans l'hydrogène que dans les gaz inertes hélium et argon [18,19,46]. Par ailleurs, la vitesse de décomposition de MTS dans l'hélium, obtenue expérimentalement, $2.8 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1} \exp(-340 \text{kJ/mol}/R/T)$, est en bon accord avec celle calculée par RRKM, $1.7 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1} \exp(-342 \text{kJ/mol}/R/T)$ [18]. Apparemment, la décomposition de MTS dans l'hydrogène suppose des mécanismes plus compliqués.

I.3. Motivation du présent travail.

On peut donner deux raisons essentielles à la diversité des résultats expérimentaux de cinétique de dépôt et la difficulté de trouver une vision globale de la cinétique de dépôt de SiC dans le système MTS/ H_2 :

- Premièrement, la configuration géométrique et thermique des différents réacteurs (par exemple la longueur de la zone chaude, cf. paragraphe II.1.2) pourrait avoir une influence sur la cinétique de dépôt. En particulier, le rôle de la décomposition du MTS entre l'entrée dans la zone chaude et la surface du substrat, a été pendant longtemps négligé. Il a notamment été démontré que la décomposition du MTS est incomplète pour des températures modérées (typiquement en dessous de 950°C) [17-19,29,46].

- Deuxièmement, le domaine de variation des paramètres expérimentaux (température, pression totale...) et la différence entre deux valeurs successives de ces paramètres sont souvent trop larges pour que les vitesses de dépôt mesurées permettent de délimiter les domaines correspondant aux différents mécanismes mis en jeu.

Dans le présent mémoire, la cinétique de dépôt est étudiée dans divers domaines de conditions opératoires avec des valeurs suffisamment rapprochées des paramètres expérimentaux, en tenant compte du degré de décomposition du MTS. Cette étude doit être menée dans le domaine de décomposition incomplète du MTS, i.e. avec des températures et pressions totales suffisamment basses [29]. En effet, dans ces conditions, le dépôt devrait être contrôlé, au moins partiellement, par les processus chimiques dont une meilleure compréhension est indispensable. Les résultats obtenus sont présentés dans un chapitre structuré en quatre parties principales précédées par un paragraphe préliminaire donnant des détails expérimentaux importants (paragraphe II.1).

Le degré de décomposition du MTS étant fortement dépendant de la température et à un moindre degré du temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle, la vitesse de dépôt est étudiée dans une première partie (paragraphe II.2) en fonction de la température d'une part, et du temps de séjour (i.e. de la vitesse des gaz et du débit total) d'autre part. Cette étude expérimentale est suivie d'une modélisation des vitesses de dépôt (utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood) en vue de préciser les espèces réactives responsables du dépôt.

Dans une deuxième partie (paragraphe II.3), l'étude cinétique expérimentale se poursuit en fonction de la pression totale. Les lois cinétiques obtenues sont corrélées à la nature chimique et structurale du dépôt qui dépend fortement de ce paramètre [23,29].

La transition entre deux régimes cinétiques différents, mise en évidence en II.3, est étudiée de manière approfondie dans la troisième partie (paragraphe II.4) en mesurant la vitesse de dépôt en fonction du temps lors de modifications rapides d'un paramètre opératoire tel que la pression totale. Cette étude est menée parallèlement à une observation de la nature chimique et structurale (par microscopie électronique en transmission) du matériau déposé lors du passage de cette transition.

Enfin, dans une dernière partie (paragraphe II.5), des calculs d'énergie totale sont utilisés en vue de prévoir, dans le cas de dépôts excédentaires en Si, la localisation de cet excès de Si à l'intérieur ou à l'extérieur des cristallites SiC .

En annexe AI, nous discutons un résultat concernant la dépendance avec la température de l'énergie d'activation apparente et du rapport Si/C dans le dépôt. En annexe B, sont données les publications associées aux résultats présentés en II (BI-BIV correspondent aux paragraphes II.2-II.5).

Références.

- [1] A.A. Verma and P. Krishna, "Polymorphism and Polytypism in Crystals", Wiley, New York (1966).
- [2] S. Somiya and Y. Inomata, "Silicon Carbide Ceramics", Vol. 1 et 2, Elsevier Applied Science, 1991.
- [3] R. Naslain, "Introduction aux matériaux composites. 2-Matrices Métalliques et Céramique", Ed. du CNRS/IMC, Bordeaux, 1985.
- [4] Yu.M. Tairov, "Growth of bulk SiC", Mat. Sci. Eng. B29(1995), 83-89.
- [5] A.G. Acheson, Engl. Pat. 17911, 1892.
- [6] K.E. Haq and A.J. Learn, "chemical processes in silicon carbide formation by reactive deposition and chemical conversion", J. Appl. Phys., 40(1969), 431.
- [7] Y. Hirohata, M. Kobayashi, S. Maeda, K. Nakamura, M. Mohri, K. Watanabe and T. Yamashita, "Silicon carbide coatings for first-wall candidate materials by r.f. sputtering", Thin Solid Films, 63(1979), 237-242.
- [8] T. Kimura, S. Kagiya and S. Yugo, "Characteristics of the synthesis of β -silicon carbide by the implantation of carbon ions into silicon", Thin Solid Films, 94(3) (1982), 191-198.
- [9] S. Dutta, R.W. Rice, H.C. Graham and M.C. Mendiratta, "Characterisation and properties of controlled nucleation thermochemical deposition (CNTD) - silicon carbide", J. of Mater. Sci., 15(1980), 2183-2191.
- [10] S. Nishino, H. Suhara, H. Ono and H. Matsunami, "Epitaxial growth and electric characteristics of cubic silicon carbide, J. Appl. Phys., 61(1987), 4889-4893.
- [11] R.W. Brander, "Epitaxial Growth of SiC layers" in Silicon Carbide 1973, R.C. Marshall, J.W. Faust Jr, C.E. Ryab., Univ. of South Carolina Press, Columbia, 8-24.
- [12] I. Berman, C.E. Ryan, "The growth of silicon carbide needles by the vapor-liquid-solid method", J. of Crystal Growth, 9(1971), 314-318.

- [13] J. Schlichting, "Chemical vapour deposition of silicon carbide", *Powder Metall. Int.*, 12(3) (1980), 141-147.
- [14] J. Schlichting, "Chemical vapour deposition of silicon carbide", *Powder Metall. Int.*, 12(4) (1980), 196-200.
- [15] R. Naslain, J.Y. Rossignol, P. Hagenmüller, F. Christin, L. Héraud and J.J. Choury, "Synthesis and properties of new composite materials for high temperature applications based on carbon fibers and C-SiC or C-TiC hybrid matrices", *Rev. Chim. Min.*, 18(1981), 544-564.
- [16] P.J. Lamicq, G.A. Bernhart, M.M. Dauchier and J.G. Mace, "Silicon carbide/silicon carbide composites ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, 65(2) (1986), 336-338.
- [17] J.N. Burgess and T.J. Lewis, "Kinetics of the reduction of MTS by hydrogen", *Chemistry and Industry*, Jan. 1974, 76-77.
- [18] T.H. Osterheld, M.D. Allendorf, "The Decomposition of Methyltrichlorosilane in Hydrogen and Helium.", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 363(1995), 27-32.
- [19] M.D. Allendorf, T.H. Osterheld and C.F. Melius, "The Decomposition of Methyltrichlorosilane : Studies in a High-Temperature Flow Reactor", Sandia Report, Sand94-8524-UC-361, à paraître dans *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Gas-Phase and Surface Chemistry in Electronic Material Processing.
- [20] B.W. Sheldon, T.M. Besmann, K.L. More, T.S. Moss, "Epitaxial nucleation of polycrystalline silicon carbide during chemical vapor deposition", *J. Mater. Res.*, 8[5] (1993) 1086-1092.
- [21] D. Lespiaux, "Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl", Thèse de Doctorat, N°766, Université Bordeaux I, May, 15th, 1992.
- [22] A. Josiek and F. Langlais, "A Study of the Transition between Growth of Stoichiometric and Silicon-excess Silicon Carbide by CVD in the System MTS/H₂",

soumis à Advanced Materials / Chemical Vapor Deposition, cf. annexe BIII et paragraphe II.4 du présent mémoire.

- [23] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dorignac, J. Sevely, "Physicochemical properties of SiC-based ceramics deposited by low pressure chemical vapor deposition from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ ", *Thin Solid Films*, 254(1995) 75-82.
- [24] J. Chin, P.K. Gantzel and R.G. Hudson, "The structure of chemical vapor deposited silicon carbide", *Thin Solid Films*, 40(1977) 57-72.
- [25] B.J. Choi and D.R. Kim, "Growth of silicon carbide by chemical vapor deposition", *J. Mat. Sci. Lett.* 10(1991) 860-862.
- [26] T.M. Besmann, B.W. Sheldon and M.D. Kaster, "Temperature and concentration dependence of SiC deposition on Nicalon fibers", *Surf. Coat. Technol.*, 43/44(1990) 167-175.
- [27] D. Neuschütz and F. Salehomoum, "Kinetics of chemical vapor deposition of SiC between 750 and 850°C at 1bar total pressure", *Mat. Res. Symp. Proc.*, 250(1992) 41-46.
- [28] C. Prébendé, "Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes", Thèse de Doctorat, N°347, Université Bordeaux I, Sept. 12th, 1989.
- [29] F. Loumagne, "CVD du carbure de silicium à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurales.", Thèse de Doctorat, N°1044, Université Bordeaux I, Dec. 17th, 1993.
- [30] S. Motojima and M. Hasewaga, "Chemical vapour deposition of SiC layers from a gas mixture of $\text{CH}_3\text{SiCl}_3+\text{H}_2+\text{Ar}$ ", *Thin Solid Films*, 186(1990), L39-L45.
- [31] K. Minato, K. Fukuda, "Structure of chemically vapour deposited silicon carbide for coated fuel particles", *J. of Mater. Sci.*, 23(1988), 699-706.
- [32] F. Kobayashi, K. Ikawa and K. Iwamoto, "Formation of carbon-excess SiC from pyrolysis of CH_3SiCl_3 ", *J. of Crystal Growth*, 28(1975), 395-396.

- [33] C. Mallet, "Sur l'obtention de codépôt pyrocarbone-SiC par CVD. Application à la céramisation des composites C-C pour prothèses osseuses", Thèse N°1811, Bordeaux, 1982.
- [34] L.M. Ivanovna and A.A. Pletouchkin, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, "Kinetics of chemical vapor deposited β -SiC formation from gas phase" (en russe), 3(10) (1967) 1817-1822, and 4(7) (1968) 1089-1093.
- [35] A.W.C. Van Kemenade and C.F. Stemfort, "On the formation of β -SiC from pyrolysis of CH_3SiCl_3 in hydrogen", *J. of Crystal Growth*, 12(1972) 13-16.
- [36] M.G. So and J.S. Chun, "Growth and structure of chemical vapor deposited silicon carbide from methyltrichlorosilane and hydrogen in the temperature range of 1100 to 1400°C", *J. Vac. Sci. Technol.*, A6(1) (1988) 5-8.
- [37] T.M. Besmann and M.L. Johnson, "Kinetics of the low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide", *Proc. Third Intl. Ceramic Materials and Components for Engines, Las Vegas NE, 1988*. Ed. by V.J. Tennery, American Ceramic Society, Westerville OH, (1989) 443-456.
- [38] G. Schoch, W. Fritz and E. Fitzer, "Ceramic-ceramic composite materials : a modeling of the CVI process", *Contrat Euram MA1E/0018/C*.
- [39] F. Langlais and C. Prébendé, "On the chemical process of CVD of SiC-based ceramics from the Si-C-H-Cl system", *Proc. 11th Intl. Conf. on CVD*, K.E. Spear & G.W. Gullen eds., The Electrochemical Soc., Pennington, (1990) 686-695.
- [40] L. Aggor and W. Fritz, "Kinetik der pyrolytischen Abscheidung von Siliciumcarbid auf kugelförmigen Teilchen in einem Fließbettreaktor", *Chem.-Ing.-Technik* 43(1971) 472.
- [41] D.V. Fedoseev, V.P. Dorokhovich, A.V. Lavrent'ev, O.I. Zadoroshnyi and I.G. Varshavskaya, "Cinétique de dépôt de cristaux de carbure de silicium" (en russe), *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 12(10), (1976) 1796.

- [42] K.E. Brennfleck, G. Fitzner, G. Schoch and M. Dietrich, "CVD of SiC-Interlayers and their Interaction with Carbon Fibers and with Multilayered NbN-Coatings", Proc. Ninth Int. Conf. on CVD 1984, McD. Robinson et al., eds. (Pennington NJ: The Electrochemical Society 1984) 649-662.
- [43] T.M. Besmann, B.W. Sheldon, T.S. Moss III and M.D. Kaster, "Depletion effects of silicon carbide deposition from methyltrichlorosilane", J. Am. Ceram. Soc. 75[10] (1992) 2899-903.
- [44] F. Loumagne, F. Langlais and R. Naslain, "Kinetic laws of the chemical process in the CVD of SiC ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ precursor", Journal de Physique IV, Colloque C3, supplément au Journal de Physique II, vol. 3 (août 1993) 527-533.
- [45] F. Langlais, C. Prébendé, B. Tarride, R. Naslain, "On the kinetics of the CVD of Si from $\text{SiH}_2\text{SiCl}_2/\text{H}_2$ and SiC from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ in a vertical tubular hot-wall reactor", Journal de Physique, Colloque C5, supplément au Journal de Physique N°5, vol. 50 (mai 1989) 93-103.
- [46] D.E. Cagliostro and S.R. Riccitiello, "Comparison of the Pyrolysis Products of Dichlorodimethylsilane in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide on Silica in Hydrogen or Argon", J. Am. Ceram. Soc., 77[10] (1994), 2721-2726.
- [47] S.V. Sotirchos and G.D. Papasouliotis, "Kinetic Modelling of the Deposition of SiC from Methyltrichlorosilane", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 250(1992), 35.
- [48] S.V. Sotirchos and G.D. Papasouliotis, "On the Homogeneous Chemistry of the Thermal Decomposition of Methyltrichlorosilane. Thermodynamic Analysis and Kinetic Modelling." J. Electrochem. Soc. 141(1994), 1599.
- [49] M.D. Allendorf and T.H. Osterheld, "Modeling the gas-phase chemistry of silicon carbide formation", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 363(1995), 39-44.
- [50] S.V. Sotirchos and G.D. Papasouliotis, "Heterogeneous Kinetics of the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane.", à

apparaître dans Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Gas-Phase and Surface Chemistry in Electronic Material Processing.

[51] Silicon Carbide Ceramics. 1. Fundamental and Solid Reaction. S. Somiya, Y. Inomata, eds., Ceramic Research and Development in Japan Series, Elsevier Applied Science, London and New York, 1991.

[52] D.M. Schleich, "Chemical Vapor Deposition : A Chemical Approach to Ceramic Materials", Colloque de Physique, Complément au Colloque C5, supplément au n°5 , Tome 50 (mai 1989) C5-961-979.

[53] J.R. Weiss and R.J. Diefendorf, "Relationship of Structure to Properties in Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide", in R.C. Marshall, J.W. Faust and C.E. Ryan : Silicon Carbide-1973, University of South Carolina Press, Columbia, South Carolina. 80-91; aussi Xerox Univ. Microfilm No. 74-26.099.

[54] J.-P. Couderc, "CVD process engineering: modelling aspects", J. de Physique IV, Coll. C3, suppl. au J. de Physique II, vol. 3(août 1993).

[55] Y.G. Roman, "Forced Flow Chemical Vapor Infiltration", PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1994.

[56] M.D. Allendorf and R.J. Kee, "A Model of Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition", J. Electrochem. Soc, 138(3) (1991), 841-852.

[57] K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Harper and Row, Pub. Inc., 1987.

[58] J.I. Steinfeld, J.S. Francisco and W.L. Hase, "Chemical Kinetics and Dynamics", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.

[59] M.D. Allendorf, T.H. Osterheld and C.F. Melius, "Unimolecular Decomposition of Methyltrichlorosilane : RRKM Calculations", Sandia Report, Sand93-8576-UC-401, Jan. 1994, and J. Phys. Chem. 98(1994), 6995.

II. Résultats.

II.1. Détails expérimentaux.	19
II.2. Cinétique de CVD de SiC à partir de MTS/H ₂ dans des conditions de faible décomposition de MTS.	25
II.3. Cinétique de dépôt de céramique base SiC à partir de MTS/H ₂ dans des conditions de décomposition moyenne de MTS.	38
II.4. Cinétique de la transition entre deux régimes A et B de CVD dans le système MTS/H ₂ (A: SiC stœchiométrique microcristallisé, et B : SiC+Si nanocristallisé).	44
II.5. Prévion de la localisation de l'excès de Si dans les dépôt SiC+Si par des calculs d'énergie totale.	52
Références.	59

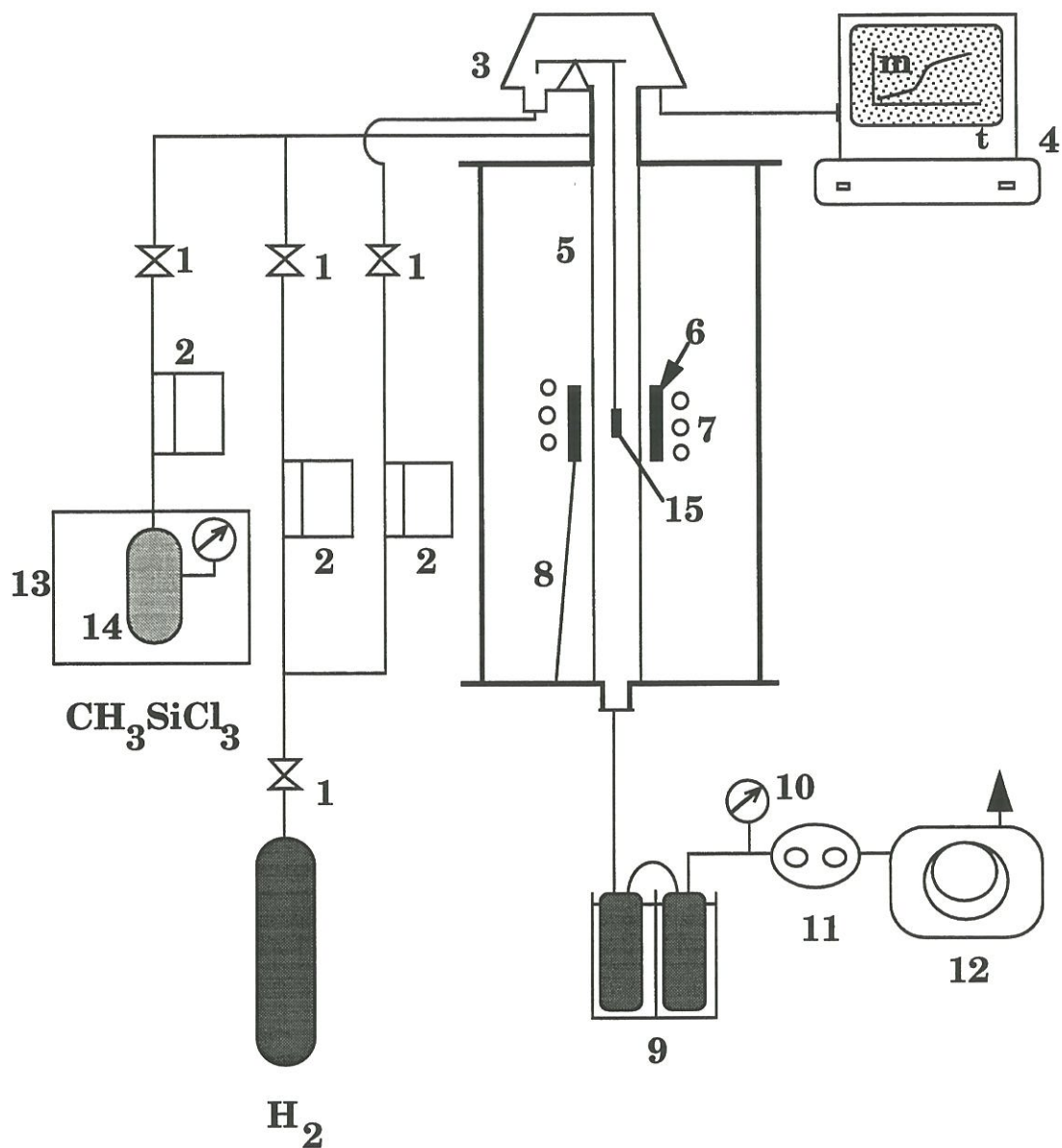
II. Résultats.

II.1. Détails expérimentaux.

Un schéma de l'installation de CVD qui nous a permis de mener la présente étude expérimentale, est montré à la fig. 1 (cliché reproduit de [1]). Cette installation a déjà été décrite dans des études antérieures [1,9,13,16-19].

II.1.1. Contrôle des débits et de la pression totale.

Le MTS, liquide à température et pression ambiantes, est porté à 37°C dans l'étuve (13), et ainsi évaporé à travers un débitmètre massique puis entraîné par une partie du flux d'hydrogène dont le débit est également contrôlé par un débitmètre. L'autre partie du flux d'hydrogène est conduite directement dans le four à travers un troisième débitmètre (pour la protection de la microbalance). Le débit de cette dernière partie du flux de H₂ ne dépasse pas 50sccm (sccm : centimètres cubes par minute dans les conditions standard, à savoir 273,15K et 101,325kPa). La stabilité des débits est de 0.1sccm. Le mélange MTS/H₂ entre en haut d'un tube en silice (5) de 3.4cm de diamètre qui est entouré d'une atmosphère d'hydrogène à la même pression que la pression totale à l'intérieur du tube. Les produits les moins volatils des réactions CVD sont retenus dans des pièges à azote liquide (9). La pression totale est régulée grâce à un capteur de pression couplé à une vanne motorisée (11). La stabilité de la pression totale dans les conditions d'élaboration typiques rencontrées ici est de l'ordre de quelques pascals. Avant chaque expérience, le réacteur est mis sous vide (pression résiduelle de l'ordre de 25Pa), puis la pression totale est augmentée jusqu'à la valeur souhaitée, par un flux d'hydrogène de débit choisi. Ensuite, le réacteur est porté à la température de dépôt. Enfin, le flux de MTS est introduit.



- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1- vanne d'arrêt | 8- thermocouple |
| 2- débitmètre | 9- pièges à l'azote liquide |
| 3- microbalance | 10- capteur de pression |
| 4- microordinateur | 11- contrôleur de pression |
| 5- tube en silice | 12- pompe à vide |
| 6- suscepteur | 13- étuve thermostatée |
| 7- spire haute fréquence | 14- source MTS |
| | 15- substrat |

Fig. 1. Schéma du réacteur de CVD [1].

II.1.2. Contrôle de la température, profil thermique.

Une spire haute fréquence (7) chauffe le suscepteur (6) par induction. La température contrôlée pendant l'expérience, est celle du suscepteur (par le thermocouple (8)). Le réacteur est porté à la température de suscepteur souhaitée avec une vitesse de chauffe maximale de 30K/min. La stabilité de la température du suscepteur pendant une expérience typique est d'environ 1K. Des profils axiaux de la température dans un flux d'hydrogène, à l'intérieur du tube en silice, ont été mesurés avec un thermocouple mobile. Aucune variation radiale de la température n'a été détectée. Le profil axial dépend naturellement de la température du suscepteur, mais est indépendant du débit du flux d'hydrogène et de la pression totale, pour les débits et pressions de la présente étude. La température maximale du profil à l'intérieur d'un tube en silice neuf est approximativement 10K plus basse que la température du suscepteur. Les températures du profil axial diminuent au fur et à mesure qu'un dépôt de SiC est effectué sur les parois intérieures du tube dans les expériences de CVD, avant d'atteindre des valeurs stationnaires. De tels profils stationnaires sont montrés à la fig. 2, pour différentes températures de suscepteur. La longueur de la zone chaude isotherme est d'environ 6-8cm, et la température maximale du profil approximativement 25K plus basse que la température du suscepteur T_{susc} . Les températures données dans ce mémoire sont égales à $T_{\text{susc}}-25\text{K}$ pour un tube en silice dont les parois sont suffisamment couvertes de dépôts de SiC, et $T_{\text{susc}}-10\text{K}$ pour un tube neuf. La présence de MTS dans le flux d'hydrogène ne devrait pas changer le profil en température pour des rapports de pressions partielles initiales $\alpha = P^{\circ}_{\text{H}_2}/P^{\circ}_{\text{MTS}} \geq 5$ [1].

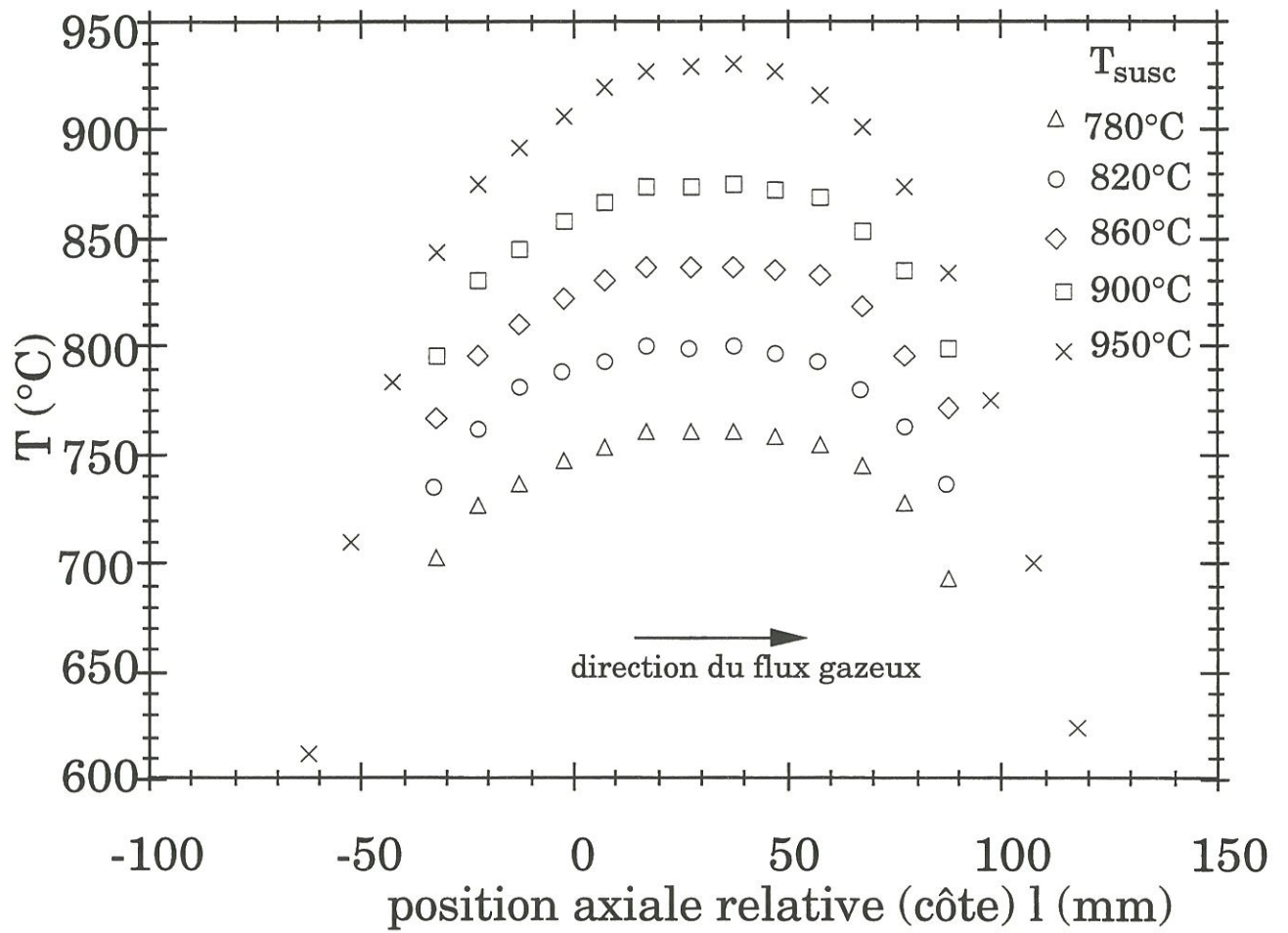


Fig. 2. Profil axial stationnaire (cf. texte) en température pour différentes températures de suscepteur.

II.1.3. Paramètres expérimentaux.

Les paramètres expérimentaux indépendants sont : la température T , la pression totale P , les débits partiels de MTS et de H_2 , Q_{MTS} et Q_{H_2} , et la position axiale du substrat dans le tube en silice, l . Les autres paramètres fréquemment utilisés peuvent être calculés comme suit. La dilution α est définie par le rapport des débits partiels de H_2 et de MTS qui est égal au rapport des pressions partielles initiales de H_2 et de MTS : $\alpha = Q_{H_2}/Q_{MTS} = P^0_{H_2}/P^0_{MTS}$. Le débit total Q et la pression totale P sont respectivement la somme des débits partiels et la somme des pressions partielles initiales de MTS et H_2 . Connaissant Q, T et P , on peut calculer la vitesse moyenne des gaz, v_m (cf. II.1.4), et avec v_m et la position du substrat, l , le temps de séjour des gaz, $t_{rés}$, de l'entrée dans la zone chaude jusqu'au niveau axial du substrat.

II.1.4. Caractérisation générale du transport dans le réacteur.

Dans des conditions typiques d'élaboration, le flux gazeux est laminaire et convectif : pour $T=925^\circ\text{C}$, $P=10\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$ et $\alpha=5$, on estime un nombre de Reynolds de 10, et un nombre de Peclet massique de 3-12 dépendant du degré de décomposition de MTS (pour ces nombres cf. par exemple [18]). La vitesse moyenne des gaz dans la zone chaude, v_m , peut donc être calculée à partir de la loi de Hagen-Poiseuille (cf. par exemple [18]). On obtient : $v_m = \frac{Q P_S T}{S P T_S}$ où S est la section transversale intérieure du tube en silice, $P_S=101,325\text{kPa}$ et $T_S=273,15\text{K}$. Nous avons par exemple pour $T=925^\circ\text{C}$, $P=10\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$: $v_m \approx 16\text{cm/s}$. Les temps de séjour sont typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de seconde, selon la position du substrat dans la zone chaude (fig. 2).

Le nombre de CVD, N_{CVD} , est défini par le rapport entre la vitesse de dépôt limitée par des réactions de surface et une vitesse de dépôt maximale correspondant à l'apport d'espèces source par diffusion [27]. Pour les conditions

d'élaboration de la présente étude, on estime $N_{\text{CVD}} < 0.001$ prenant comme espèce source le MTS. Cela signifie que la diffusion du MTS n'est pas l'étape limitante dans le processus cinétique globale.

Une autre grandeur intéressante pour le processus de CVD est le rendement, i.e. le rapport entre la vitesse de dépôt et une vitesse de dépôt maximale correspondant à l'apport d'espèces source par convection. Pour l'espèce source MTS, le rendement pour le dépôt sur le substrat est ici typiquement de l'ordre de 10^{-3} ou plus petit. Il est évidemment plus grand pour toute autre espèce source produite suite à la décomposition de MTS, sa concentration étant plus petite que la concentration initiale de MTS. Le rendement est également plus important si l'on inclut le dépôt sur les parois intérieures du tube réactif.

II.1.5. Mesures des vitesses de dépôt et choix des substrats.

Les vitesses de dépôt ont été obtenues par des mesures in situ de la masse relative du substrat à l'aide d'une microbalance.

Le substrat utilisé est une pastille circulaire en graphite, de 1mm d'épaisseur et 10mm de diamètre. Elle est suspendue à l'intérieur du tube en silice avec les faces circulaires parallèles au flux gazeux, et placée à la position choisie avec une précision de 2mm. Préalablement aux mesures cinétiques, un dépôt de SiC a été effectué sur la pastille. La masse instantanée du substrat est mesurée à l'aide d'une microbalance de précision 10^{-6} g, et enregistrée à des intervalles de moins d'une seconde. La stabilité de la masse (i.e. la variation de masse, enregistrée dans un flux d'hydrogène pur, due aux instabilités hydrodynamiques) pendant une expérience est de l'ordre de 1-3 μg . La vitesse de dépôt (gain de masse par unité de temps) est obtenue en moyennant les gains de masse sur 60s. La vitesse de dépôt varie généralement avec le temps au stade initial de croissance avant d'atteindre un régime stationnaire (cf. par exemple

[18]). Les vitesses de dépôt massiques par unité de surface, données dans ce mémoire, sont les vitesses de dépôt du régime stationnaire (moyennées sur des durées allant d'une minute à plusieurs heures selon l'importance du gain de masse et donc la précision de la mesure), divisées par la surface de la pastille. Ici, les vitesses de dépôt en fonction d'un paramètre expérimental (cf. II.1.3), ont été mesurées au cours de la même expérience, i.e. sans évacuation du réacteur (sauf la vitesse de dépôt en fonction de la position du substrat dans le réacteur).

II.1.6. Les ordres partiels de la vitesse de dépôt par rapport aux paramètres expérimentaux.

La vitesse de dépôt \mathcal{G} est fonction des paramètres indépendants, $Q_{\text{MTS}}, Q_{\text{H}_2}, P, l, T$ (cf. II.1.3.). Néanmoins, il peut être utile d'utiliser d'autres ensembles de paramètres indépendants, par exemple les paramètres qui jouent un rôle physique indépendant pour la vitesse de dépôt, $P^{\circ}_{\text{MTS}}, P^{\circ}_{\text{H}_2}, v_m, t_{\text{rés}}$ et T (les notions de "pressions partielles" ($P^{\circ}_{\text{MTS}}, P^{\circ}_{\text{H}_2}$) et de "concentrations" sont équivalentes ici quand T reste constant). Un ordre partiel $o(X_i)$ de la vitesse de dépôt $\mathcal{G} = f(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5)$ par rapport au paramètre indépendant X_i ($1 \leq i \leq 5$), est obtenu de la façon suivante : des points expérimentaux $\ln \mathcal{G} = f(\dots, X_i, \dots)$ (où les X_j , $j \neq i$, sont fixées) sont ajustés à la fonction $A + o(X_i) \ln \mathcal{G}(\dots, X_i, \dots)$ (A est un paramètre). En d'autres mots, $o(X_i)$ est une moyenne de la dérivée $\partial \ln \mathcal{G}(\dots, X_i, \dots) / \partial \ln X_i$ (mais nous écrivons simplement $o(X_i) = \partial \ln \mathcal{G}(\dots, X_i, \dots) / \partial \ln X_i$).

Pour la mesure d'une série de vitesses de dépôt $\mathcal{G} = f(\dots, X_i, \dots)$, il convient expérimentalement de laisser la position du substrat, l , constante. Puisqu'il reste ainsi quatre paramètres indépendants à choisir, un des cinq paramètres qui jouent un rôle physique indépendant pour le dépôt, $P^{\circ}_{\text{MTS}}, P^{\circ}_{\text{H}_2}, v_m, t_{\text{rés}}$ et T , varie avec la variation de X_i . L'ordre $o(X_i)$ dépend donc du choix de ce paramètre qui

change avec un changement de X_i . Nous utilisons ici les conventions suivantes :

$$o(P^{\circ}_{\text{MTS}}) = o(\text{MTS}) = \partial \ln \mathcal{G}(P^{\circ}_{\text{MTS}}, P^{\circ}_{\text{H}_2}, t_{\text{rés}}, T, l) / \partial \ln P^{\circ}_{\text{MTS}},$$

$$o(P^{\circ}_{\text{H}_2}) = o(\text{H}_2) = \partial \ln \mathcal{G}(P^{\circ}_{\text{MTS}}, P^{\circ}_{\text{H}_2}, t_{\text{rés}}, T, l) / \partial \ln P^{\circ}_{\text{H}_2}$$

(le temps de séjour est donc constant pour la détermination de $o(\text{MTS})$ et $o(\text{H}_2)$),

$$\text{et : } o(P) = \partial \ln \mathcal{G}(Q, \alpha, P, T, l) / \partial \ln P, \quad o(Q) = \partial \ln \mathcal{G}(Q, \alpha, P, T, l) / \partial \ln Q.$$

On obtient à partir de ces définitions la relation :

$$o(\text{MTS}) + o(\text{H}_2) = o(P) + o(Q).$$

Cette relation permet de vérifier la fiabilité des résultats expérimentaux.

La connaissance d'un seul ordre ne permet pas d'interpréter l'origine physique de cet ordre puisque deux paramètres jouant un rôle physique indépendant pour le dépôt, ont été changés en déterminant l'ordre en question. Par exemple, un certain ordre $o(Q)$ peut être dû au changement de la vitesse des gaz v_m ou du temps de séjour $t_{\text{rés}}$ (car $Q \sim v_m \sim t_{\text{rés}}^{-1}$ si les autres paramètres sont fixés). La vitesse des gaz contrôle l'apport de nouvelles espèces source contrariant l'appauvrissement de la phase gazeuse, tandis que le temps de séjour a une influence sur l'avancement des réactions chimiques en phase gazeuse (par exemple la décomposition de MTS). Pour savoir lequel des deux phénomènes est responsable de l'ordre $o(Q)$, on doit par exemple déterminer la vitesse de dépôt en fonction de la position du substrat, l .

L'énergie d'activation apparente E_a peut être considérée comme l'ordre de la vitesse de dépôt par rapport à $\exp[-1/(RT)]$, donc : $E_a = -R \cdot \partial \ln \mathcal{G}(Q, \alpha, P, T, l) / \partial (1/T)$ où R est la constante du gaz parfait.

II.2. Cinétique de CVD de SiC à partir de MTS/H₂ dans des conditions de faible décomposition de MTS.

II.2.1. Introduction.

Dans le processus global de CVD de SiC à partir du mélange MTS/H₂, la décomposition homogène de MTS revêt une grande importance. Des études récentes par spectrométrie de masse et DRASC ont montré que pour des températures T modérées (de l'ordre de T≤950°C pour des temps de séjour inférieurs à la seconde), le MTS n'est que partiellement décomposé [1,2,5-7]. Cependant, différentes vitesses de décomposition ont été obtenues (cf. I.2.4). Sur la base de leur étude par spectroscopie de masse, menée à pression atmosphérique, T=750°C-850°C et α≈5, Burgess et Lewis ont proposé la loi de décomposition suivante [2] :

$$\frac{dP_{\text{MTS}}}{dt} = -k_0 P_{\text{MTS}} \exp[-E_d/(RT)] \quad (1)$$

avec $k_0=7.6 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$ et $E_d=336 \text{kJ/mol}$. P_{MTS} est la pression partielle de MTS en fonction du temps t, et R la constante du gaz parfait.

Cette loi décrit de façon satisfaisante les résultats obtenus par spectroscopie de masse avec notre réacteur, par Loumagne, pour P=10kPa, α=5, Q=200sccm et T=850-1025°C [1] (cf. I.2.4). Suivant le degré d'avancement de cette décomposition, et en fonction des cinétiques de diverses réactions homogènes susceptibles de se produire [8,11], des espèces intermédiaire de nature différente peuvent être suggérées comme devant jouer un rôle majeur dans le processus hétérogène de dépôt : SiCl₃, SiCl₂, CH₃, C₂H₂, C₂H₄.

Comme le montre l'énergie d'activation élevée, le degré de décomposition du MTS dépend fortement de la température T. Il dépend d'autre part du temps de

séjour t des gaz dans la zone chaude. La dépendance de t avec T (cf. II.1.3 et II.1.4) peut être négligée ici, les variations de T étant relativement faibles. La solution de l'équation (1) donne :

$$P_{\text{MTS}} = P^0_{\text{MTS}} \exp(-kt) \quad (2a),$$

avec :

$$k = k_0 \exp[-E_d/(RT)] \quad (2b),$$

où P^0_{MTS} est la pression partielle de MTS à l'entrée de la zone chaude.

Il est donc apparu intéressant d'étudier l'influence de la température T , et du temps de séjour $t=t_{\text{rés}}$ des gaz de l'entrée de la zone chaude jusqu'à la cote du substrat, sur la cinétique de dépôt dans des conditions de décomposition faible de MTS : $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, $740 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ et $150 \leq Q \leq 400\text{sccm}$ (i.e. $t=t_{\text{rés}}$ de l'ordre de quelques dixièmes de secondes suivant la position du substrat - cf. II.1.4).

II.2.2. Etude cinétique expérimentale.

Cette étude a été menée selon une procédure expérimentale classique, faisant appel au couplage microbalance/réacteur de CVD (cf. II.1.5). Deux positions du substrat dans la zone chaude réactionnelle ont été choisies qui correspondent à des valeurs différentes du temps de séjours.

Dans un premier temps, le centre du substrat est placé à 2cm au-dessus du milieu de la zone chaude (i.e. à la cote 13mm de la fig. 2, II.1).

La fig. 3 représente l'influence de la température T sur la vitesse de dépôt en régime stationnaire, G , sous la forme d'un diagramme d'Arrhénius pour diverses valeurs du débit total (donc du temps de séjour). Dans le domaine où la variation du logarithme de la vitesse de dépôt n'est pas linéaire en fonction de l'inverse de la température absolue, une énergie d'activation (cf. II.1.6) ponctuelle

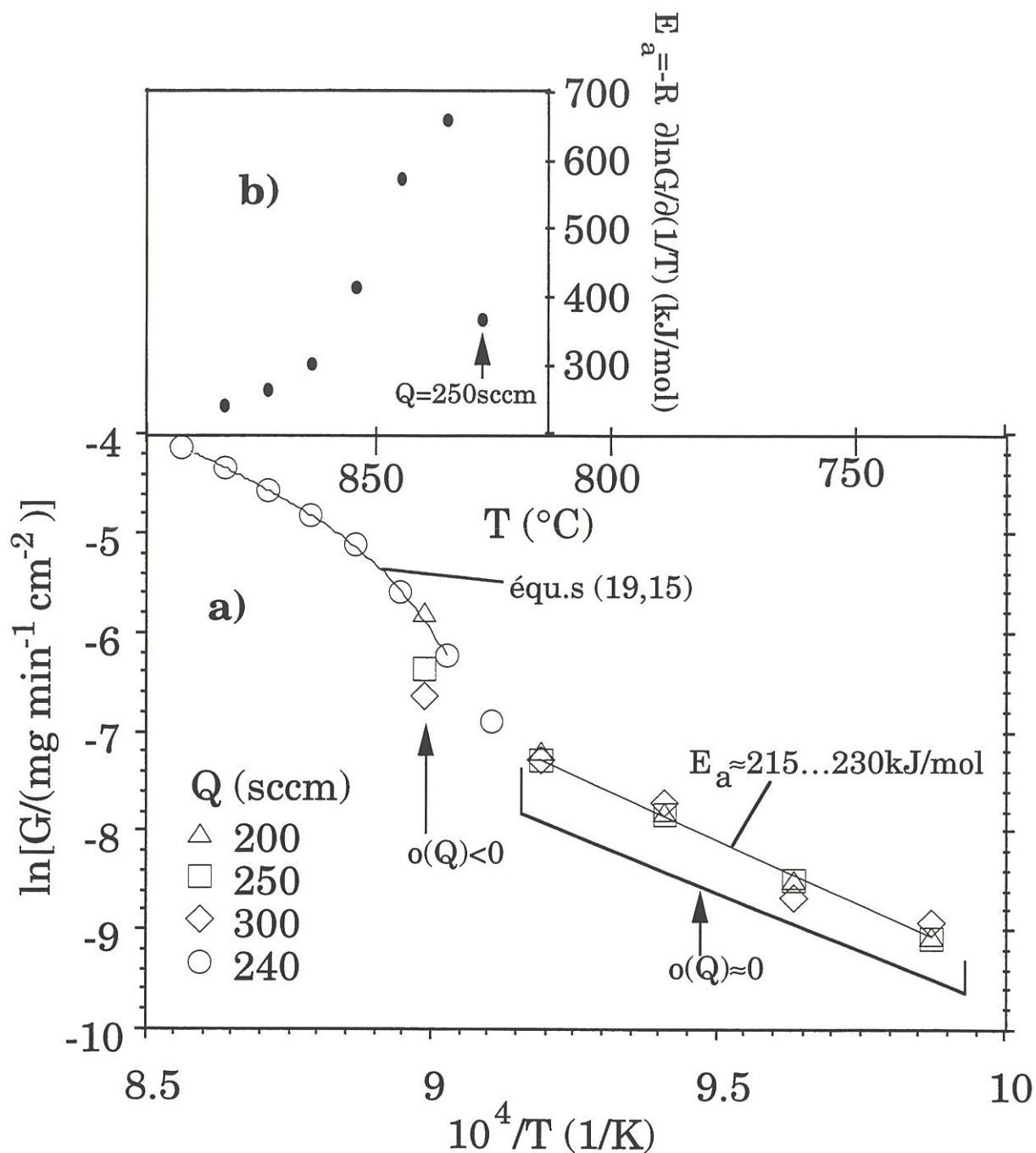


Fig. 3. Vitesse de dépôt G (a) en fonction de l'inverse de la température T pour différents débits totaux Q , et énergie d'activation apparente E_a (b) en fonction de la température (pour $Q=240$ sccm).

$P=10$ kPa, $\alpha=5$, centre du substrat à la côte 13 mm de la fig. 2 (II.1).

est déterminée par approximation linéaire sur trois valeurs expérimentales de la vitesse. Cette énergie d'activation est reportée en fonction de $1/T$ à la fig. 3b. Ces résultats mettent en évidence des comportements sensiblement différents selon la gamme de température : Aux températures les plus basses, i.e. de 740 à 815°C, une énergie d'activation apparente de l'ordre de 225kJ/mol est observée alors que le débit total ne semble pas avoir d'influence notable sur la vitesse de dépôt. Dans la gamme 820-875°C, d'une part, l'énergie d'activation ponctuelle passe par un maximum élevé d'environ 700kJ/mol, et d'autre part, la vitesse de dépôt décroît sensiblement sous l'effet d'une augmentation du débit (ordre négatif par rapport au débit). Des énergies d'activation apparentes aussi élevées ont déjà été observées dans des conditions similaires par Loumagne et Roman [1,13,21]. Au-delà de 875°C, l'énergie d'activation tend à nouveau vers une valeur de l'ordre de 200kJ/mol en accord avec des résultats obtenus dans les mêmes conditions entre 875 et 950°C, et qui ont de plus montré un ordre nul par rapport au débit (cf. [1,12] et II.3).

Afin de préciser le comportement cinétique dans la zone intermédiaire, la vitesse de dépôt a été mesurée à $T=835^\circ\text{C}$ en fonction du débit (fig. 4a). Les différences des valeurs observées pour des conditions identiques dans trois séries d'expériences, peuvent être liées à des surfaces effectives de substrat différentes ou à de légères variations de température dans le réacteur (qui induisent des variations notables de la vitesse de dépôt du fait de la valeur élevée de l'énergie d'activation). L'ordre de la vitesse de dépôt par rapport au débit, donné par $\alpha(Q)=\partial\ln G/\partial\ln Q$ (cf. II.1.6), est également tracé en fonction de Q (fig. 4b). Cet ordre est négatif et décroît globalement de -1 à -4 lorsque le débit croît de 180 à 400sccm.

L'influence de la température a également été mesurée de manière fine dans la zone intermédiaire précédemment identifiée et pour une deuxième position du substrat située 2cm en aval de la position précédente, ce qui donne des

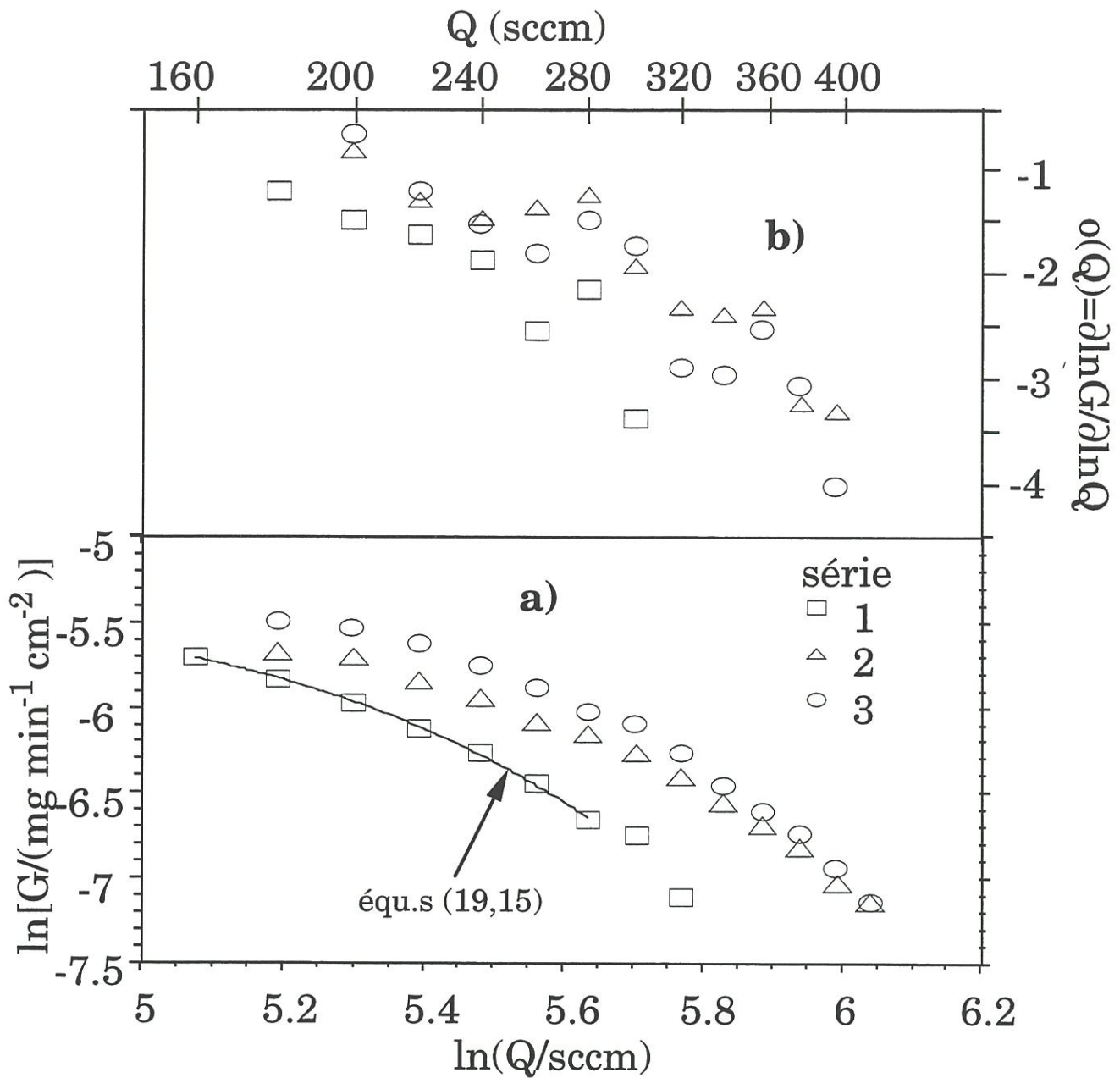


Fig. 4. Vitesse de dépôt G (a) et ordre $o(Q)$ (b) par rapport au débit total Q en fonction de Q . $T=835^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

vitesse de dépôt globalement plus élevées du fait d'un temps de séjour plus long (fig. 5a). Par ailleurs, un maximum d'énergie d'activation est également observé, mais déplacé vers les faibles températures (fig. 5b), ce qui confirme la singularité de la zone intermédiaire, et montre l'importance de la position du substrat dans la cinétique de dépôt.

A la fig. 6, les trois régions cinétiques détectées sont visualisées dans un diagramme (Q,T). Les courbes (Q,T) de constant degré de décomposition de MTS, au milieu présumé de la zone chaude, ont été obtenues en utilisant les relations (2a,b) et la vitesse de décomposition expérimentale déterminée avec notre réacteur, à savoir $k=9 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1} \exp(-336 \text{kJ/mol}/R/T)$ (cf. I.2.4). Les courbes représentent des limites qualitatives entre domaines de cinétiques différentes. On reconnait que les domaines de différents degrés de décomposition de MTS correspondent essentiellement à des domaines de différentes températures. Les points appartenant à la région I, sont des résultats expérimentaux de Loumagne et du paragraphe II.3 [1,12].

II.2.3. Modélisation de la vitesse de dépôt selon le modèle Langmuir-Hinshelwood.

En vue d'expliquer les cinétiques de dépôt dans le système MTS/H₂ pour des conditions de faible décomposition du MTS, en particulier le comportement singulier observé dans la zone intermédiaire vers 820-875°C (i.e. forte énergie d'activation et forte dépendance avec le débit), il est apparu intéressant d'exprimer la vitesse de dépôt en fonction des deux paramètres temps de séjour t et température T .

Dans un mécanisme Langmuir-Hinshelwood [3,10], où la réaction déterminant la vitesse de dépôt est une réaction hétérogène entre espèces chimisorbées en surface, cette vitesse de dépôt s'exprime de la manière suivante :

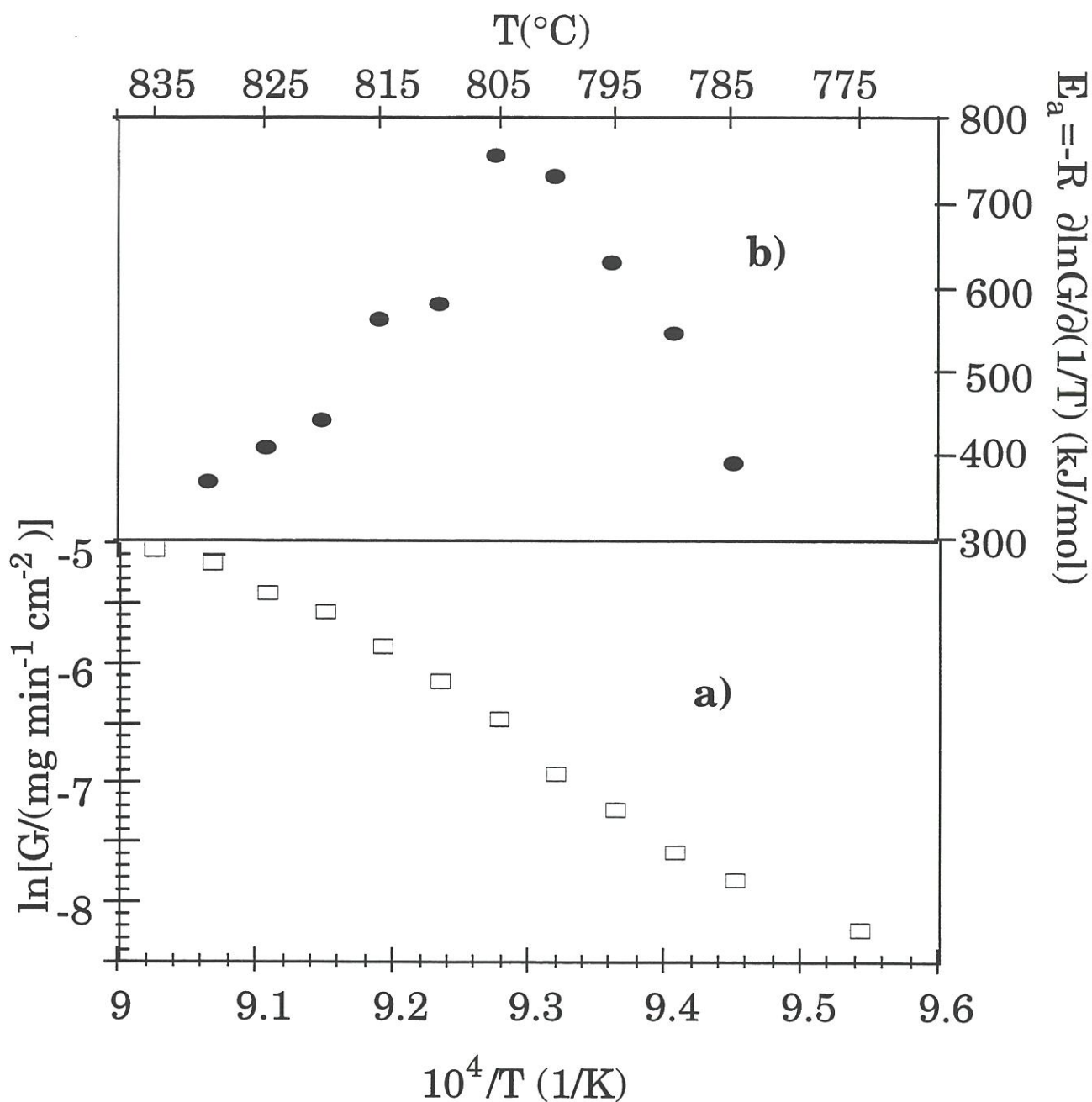


Fig. 5. Vitesse de dépôt G (a) et énergie d'activation apparente E_a (b) en fonction de la température T . $Q=200\text{sccm}$, $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, centre du substrat à la côte 33mm de la fig. 2 (II.1).

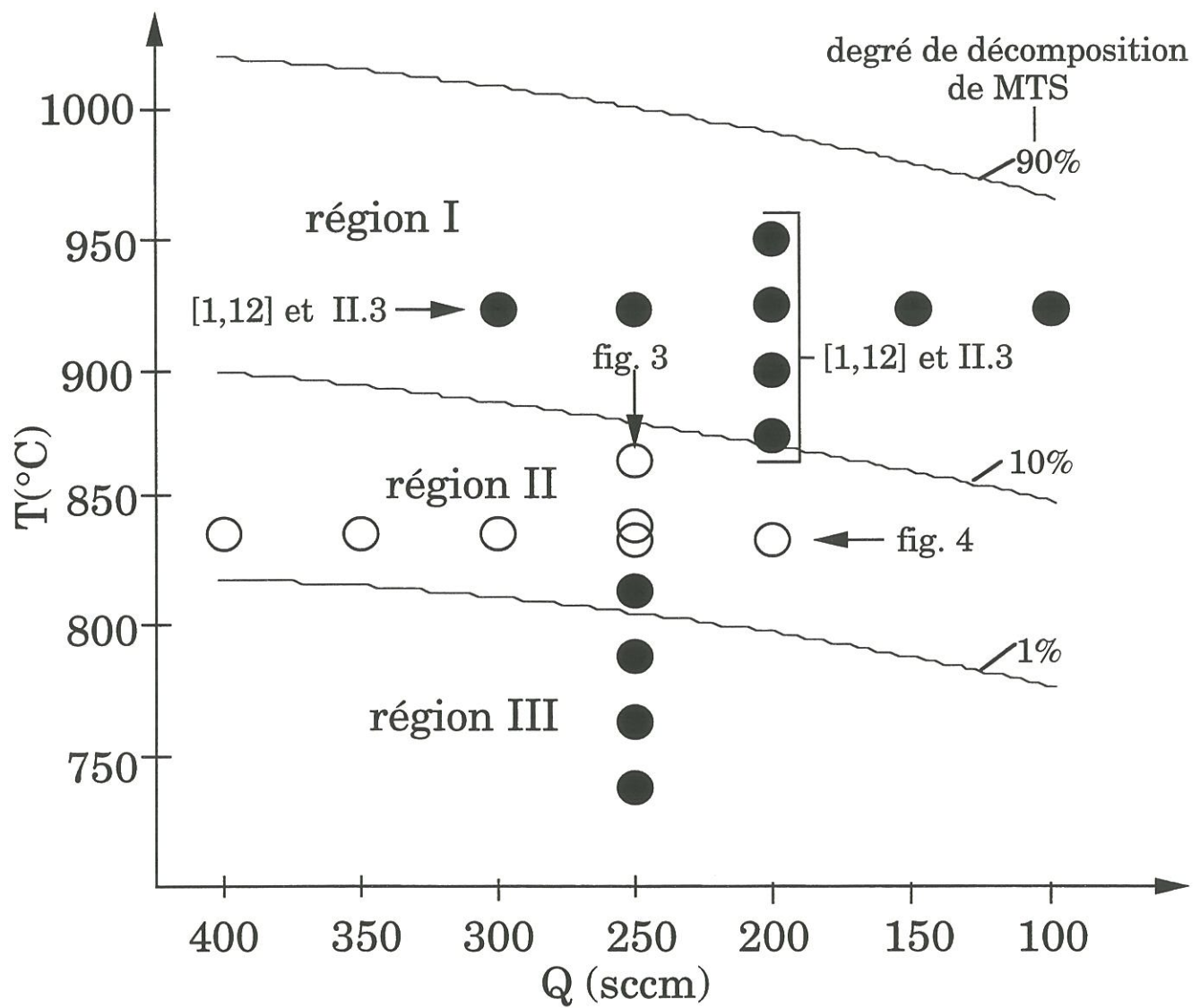


Fig. 6. Diagramme cinétique (Q,T). $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$.
 Cercles noirs : vitesse de dépôt indépendante du temps de séjour, $E_a \approx 200\text{kJ/mol}$,
 cercles blancs: vitesse de dépôt dépend du temps de séjour, E_a jusqu'à 800kJ/mol .

$$G = k_{\text{hét}} \prod_s \theta_s \quad (3),$$

où $k_{\text{hét}}$ est la constante cinétique de la réaction de formation de SiC stœchiométrique, considérée comme irréversible (réaction d'attaque négligeable), et θ_s le taux de recouvrement ou d'adsorption (à l'équilibre) de l'espèce source s participant à la réaction hétérogène. Nous allons voir en annexe AI que l'expression de la vitesse de dépôt ne traduit pas forcément la composition Si/C du dépôt.

Des modèles similaires ont déjà été proposés par d'autres auteurs [1,21], mais n'ont été appliqués que pour le cas où l'énergie d'activation apparente E_a de la vitesse de dépôt expérimentale est supposée être constante (tandis qu'ici, E_a dépend de T dans la zone de température intermédiaire - cf. fig. 3b). La constante cinétique $k_{\text{hét}}$ peut s'exprimer en fonction de la température :

$$k_{\text{hét}} = k_{\text{hét}0} \exp[-E_{\text{hét}}/(RT)] \quad (4),$$

où $E_{\text{hét}}$ est l'énergie d'activation associée.

Pendant le dépôt de SiC, deux types de sites de surface doivent être considérés : des sites carbone et des sites silicium. Pour les deux types de sites, le taux d'adsorption total est supposé proche de 1, incluant celui de l'espèce source, θ_s , et de l'espèce inhibitrice majoritaire associée, θ_{is} .

Dans le cas de l'adsorption d'une espèce s sur *un* site de surface (e.g. SiCl_3 , $\text{CH}_3\dots$), le fait de négliger les sites libres, conduit à une simplification de l'expression de Langmuir (cf. par exemple [3,10]) :

$$\theta_s = \frac{K_s P_s}{K_s P_s + K_{is} P_{is}} \quad (5),$$

avec :

$$K_s = \exp[-\Delta G_s/(RT)] \quad (6a),$$

$$K_{i_s} = \exp[-\Delta G_{i_s}/(RT)] \quad (6a),$$

où K_s, K_{i_s} et $\Delta G_s, \Delta G_{i_s}$ sont les constantes d'équilibre et les enthalpies libres d'adsorption par mole (à une pression 101kPa) des espèces source et inhibitrices s et i_s , et P_s et P_{i_s} les pressions partielles de s et de i_s .

Les expressions (5) et (6a,b) conduisent à :

$$\theta_s = \frac{1}{1+\gamma} \quad \text{avec } \gamma = \frac{P_{i_s}}{P_s} \exp[(-\Delta G_{i_s} + \Delta G_s)/(RT)] \quad (7).$$

Dans le cas de l'adsorption sur *deux* sites de surface, un calcul similaire conduit à l'expression suivante du taux de recouvrement :

$$\theta_s = 1 + 2\gamma(1 - \sqrt{1+\gamma}) \quad \text{avec } \gamma = \frac{P_{i_s}^2}{8P_s P_0} \exp[(-2\Delta G_{i_s} + \Delta G_s)/(RT)] \quad (8),$$

où $P_0=101\text{kPa}$.

L'expression des pressions partielles P_s et P_{i_s} en fonction de la température et du temps de séjour peut être formulée de manière simple dans les conditions de décomposition limitée de MTS, i.e. pour des températures et des temps de séjour suffisamment faibles. Cette expression est déterminée à titre d'exemple pour les deux espèces SiCl_3 et SiCl_2 .

SiCl_3 provient probablement directement de la première étape de décomposition du MTS [28] :



où M désigne une molécule qui transmet, par collision, à une molécule de MTS l'énergie nécessaire à la décomposition unimoléculaire de cette dernière [3,10]. Si le SiCl_3 n'est pas consommé rapidement par une autre réaction, la loi de formation de SiCl_3 s'écrit :

$$\frac{dP_{\text{SiCl}_3}}{dt} = - \frac{dP_{\text{MTS}}}{dt} \quad (9a),$$

d'où avec l'équation (1) :

$$\frac{dP_{\text{SiCl}_3}}{dt} = P_{\text{MTS}} k_0 \exp[-E_d/(RT)] \quad (9b).$$

Pour t et T faibles dans la loi de disparition de MTS (2a,b), $kt \approx 0$ et $P_{\text{MTS}} \approx P^0_{\text{MTS}}$.

L'équation (9b) conduit donc après l'intégration à :

$$P_{\text{SiCl}_3} = k_0 P^0_{\text{MTS}} t \exp[-E_d/(RT)] \quad (10).$$

L'espèce SiCl_2 peut être formée par dismutation de SiCl_3 selon la réaction suivante [11] :



Sa loi de formation s'écrit :

$$\frac{dP_{\text{SiCl}_2}}{dt} = k_1 P_{\text{SiCl}_3}^2 = k_{10} P_{\text{SiCl}_3}^2 \exp[-E_1/(RT)] \quad (11),$$

où E_1 est l'énergie d'activation de la réaction (R1). La consommation de SiCl_3 (et donc la formation de SiCl_2 par la réaction (R1)) ayant été supposée lente, le terme $\frac{dP_{\text{SiCl}_2}}{dt}$ a pu être négligé dans la relation (9a).

L'intégration de la relation (11) couplée à l'expression (10) donne :

$$P_{\text{SiCl}_2} \approx \frac{1}{3} P_{\text{MTS}}^0 k_0^2 k_{10} t^3 \exp[-(2E_d + E_1)/(RT)] \quad (12).$$

Le même type de calcul pourrait être effectué pour d'autres espèces intermédiaires. Ainsi pour des conditions où la température et le temps de séjour sont suffisamment faibles, la pression partielle de toute espèce s peut s'exprimer de la manière suivante :

$$P_s \approx A t^{n_s} \exp[-E_s/(RT)] \quad (13),$$

où A est un facteur indépendant de t et T , mais fonction de P_{MTS}^0 et des facteurs préexponentiels des lois cinétiques associées aux réactions conduisant à la formation de s ; n_s caractérise la dépendance avec le temps de séjour, et E_s avec la température (énergie d'activation apparente de la formation de s). Cette expression est applicable (pour t et T faibles) également pour des chemins réactionnels autres que celui comprenant les réactions (R,R1) et aux espèces inhibitrices, les grandeurs caractéristiques étant alors n_{is} et E_{is} (cf. par exemple [8]).

Finalement, dans l'expression (3) de la vitesse de dépôt, les taux d'adsorption θ_s (relations (7,8)) peuvent s'écrire à l'aide de l'équation (13) :

$$\theta_s = \frac{1}{1+\gamma} \quad \text{avec } \gamma = A_1 t^{n_{is}-n_s} \exp\left(\frac{-\Delta H_{is} - E_{is} + \Delta H_s + E_s}{RT}\right) \quad (14)$$

dans le cas de l'adsorption sur *un* site, et :

$$\theta_s = 1 + 2\gamma(1 - \sqrt{1 + \gamma}) \quad \text{avec } \gamma = A_2 t^{2n_{is} - n_s} \exp\left(\frac{-2[\Delta H_{is} + E_{is}] + \Delta H_s + E_s}{RT}\right) \quad (15)$$

dans le cas de l'adsorption sur *deux* sites.

Les coefficients A_1 et A_2 , qui contiennent les facteurs entropiques liés à l'adsorption, sont pratiquement indépendants de la température et du temps de séjour. ΔH_s et ΔH_{is} sont les enthalpies d'adsorption par mole des espèces source s et inhibitrices i_s .

II.2.4. Ajustement du modèle et discussion.

Diverses valeurs des facteurs de dépendance de la vitesse de dépôt avec le temps de séjour ($n_s - a n_{is}$, où $a=1$ ou 2 suivant le nombre de sites de surface sur lesquels l'espèce s s'adsorbe) permettent d'ajuster l'expression de la vitesse de dépôt, donnée par (3,14,15), à la courbe expérimentale $G=f(Q)$ tracée à la fig. 4a pour $T=835^\circ\text{C}$. Dans tous les cas, il existe au moins une des espèces source qui vérifie la condition :

$$n_s - a n_{is} \geq 3 \quad (16),$$

ce qui correspond à une vitesse de production de l'espèce s , et une vitesse de dépôt qui dépendent fortement du temps de séjour.

Cette inégalité peut également être déduite analytiquement de l'expression de la vitesse de dépôt (3,14,15) à l'aide de la pente moyenne de la fonction expérimentale $o(Q) = \partial \ln G / \partial \ln Q$ avec $\ln Q$ (fig. 4b), i.e. la valeur moyenne de $\partial^2 \ln G / (\partial \ln t)^2$ qui est environ -3.7 ± 0.3 pour les trois séries de la fig. 4b. Une démonstration est donnée à l'annexe AII.

D'après [9], l'espèce inhibitrice majoritaire sur les sites carbone devrait être le radical H·, et sur les sites silicium le radical Cl·. On peut admettre que ces radicaux ne peuvent être consommés plus rapidement que proportionnellement à t. Le facteur de dépendance de la pression partielle de ces espèces inhibitrices vérifie donc la condition :

$$n_{is} \geq -1 \quad (17).$$

Pour le radical H·, cette inégalité est en accord avec les calculs d'évolution de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour, réalisés par Sotirchos et Papasouliotis [8]. La réaction $\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}\cdot$ génère rapidement des radicaux H· dont la concentration est en excès par rapport à l'équilibre [8]. La relation (17) peut être facilement établie en considérant que la consommation de ces radicaux H· s'effectue essentiellement par la réaction de recombinaison de deux radicaux H· (cf. annexe AIII). D'après les relations (16,17), la forte dépendance de la vitesse de dépôt avec le débit Q (ou le temps de séjour t) peut être associée à l'adsorption d'une espèce source intermédiaire qui vérifie la condition :

$$n_s \geq 3 - a \quad (18).$$

Les espèces SiCl_3 et CH_3 qui sont formées par la première étape de décomposition de MTS et ne peuvent s'adsorber que sur un site ($a=1$), ne peuvent donc remplir la relation (18) (cf. équation (10)). Dans la zone de température intermédiaire (820-875°C), où la cinétique de dépôt présente un comportement singulier (forte dépendance avec t, et forte énergie d'activation), l'espèce source responsable de ce comportement se trouve donc parmi SiCl_2 , C_2H_2 et C_2H_4 . Afin de contribuer notablement à l'adsorption, l'espèce SiCl_2 , dont la valeur absolue de l'enthalpie

d'adsorption est faible (nécessité de désappariement des deux électrons sp^2 du silicium [9]), doit s'adsorber sur deux sites de surface, de même que les espèces C_2H_2 et C_2H_4 . Ainsi, la relation (15) s'applique pour le taux de recouvrement θ_s de l'espèce source responsable du comportement cinétique de la zone intermédiaire.

Un ajustement des expressions (3,4,15) aux comportements cinétiques singuliers observés dans la zone intermédiaire, i.e. $G=f(Q)$ à $T=835^\circ C$ (fig. 4a), et $G=f(T)$ à $Q=240\text{sccm}$ et $T \geq 835^\circ C$ (fig. 3a), permet d'accéder aux valeurs numériques des facteurs de dépendance avec le temps de séjour, et des diverses énergies d'activation. Auparavant, une hypothèse simplificatrice est faite, qui suppose qu'une seule espèce source s est responsable de ces comportements cinétiques, i.e. celle dont le taux d'adsorption sur deux sites θ_s est inférieur à 1 et varie avec t et T , excluant les espèces source dont le taux d'adsorption est constant et par exemple égal à 1 (sites saturés). Dans le cadre de cette hypothèse, l'expression (3,4) de la vitesse de dépôt devient :

$$G \approx k_{\text{hététo}} \exp[-E_{\text{hét}}/(RT)] \theta_s \quad (19).$$

Les résultats de l'ajustement (cf. fig. 3a, 4a) sont les suivants :

$$n_s - 2 n_{is} \approx 4.6 \pm 1 \quad (20),$$

$$\Delta H_s + E_s - 2 (\Delta H_{is} + E_{is}) \approx 1343 \text{kJ/mol} \pm 300 \text{kJ/mol} \quad (21),$$

$$E_{\text{hét}} \approx (209 \pm 20) \text{kJ/mol} \quad (22).$$

La confrontation de ces valeurs à des résultats de calculs cinétiques donnant la composition de la phase gazeuse en fonction de t et T , devrait permettre d'accéder à l'espèce responsable du comportement cinétique observé. Ces valeurs montrent que l'énergie d'activation apparente (comprise entre 200 et 800kJ/mol) dans la

région singulière précédemment localisée, comporte une contribution de la réaction hétérogène ainsi que du taux d'adsorption (à travers les enthalpies d'adsorption et les énergies d'activation des réactions homogènes de formation des espèces intermédiaires source et inhibitrices). D'autre part, dans la région de température plus élevée ($875^{\circ}\text{C} \leq T \leq 950^{\circ}\text{C}$), la production homogène de l'espèce source s est largement favorisée, et son taux d'adsorption θ_s est très proche de 1. L'énergie d'activation apparente d'environ 200kJ/mol correspond dans ce cas à celle de la réaction hétérogène. Il est à noter que pour $\theta_s \approx 1$, la relation (13), qui n'est plus valable dans le domaine de température plus élevée, ne joue cependant plus aucun rôle pour la vitesse de dépôt G (relation (3)).

Dans le domaine basse température ($T < 820^{\circ}\text{C}$), la production homogène d'espèces source intermédiaires qui dépend du temps de séjour, notamment pour un faible degré de décomposition du MTS, devrait induire une vitesse de dépôt variant fortement avec le débit et la température. La vitesse de dépôt expérimentale étant indépendante du débit, et l'énergie d'activation apparente de l'ordre de 200kJ/mol (fig. 3a), il peut être supposé que la décomposition homogène du MTS extrêmement faible conduit à un mécanisme de formation de SiC par décomposition hétérogène du MTS, suite à une physisorption de cette molécule. Cette hypothèse a déjà été formulée par Besmann et Johnson pour d'autres conditions de faibles décomposition du MTS [14].

II.2.5. Conclusions.

Dans des conditions de faible décomposition de MTS (quelques %, région II de la fig. 6), un domaine de température où la vitesse de dépôt, son ordre par rapport au débit total, et son énergie d'activation apparente, dépendent fortement de la température et du débit total, i.e. du temps de séjour, a été mis en évidence. Pour des températures plus faibles ou plus élevées (mais toujours pour une

décomposition incomplète de MTS), la vitesse de dépôt est indépendante du temps de séjour, et l'énergie d'activation apparente d'environ 200kJ/mol.

Il a ensuite été montré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood peut expliquer le comportement de la vitesse de dépôt avec la température et le débit total, dans le domaine de température intermédiaire et celui de plus haute température (région I et II de la fig. 6) pour lequel le degré de décomposition du MTS varie de quelques % à environ 90%. De cette étude, nous avons déduit que dans la région II, les espèces source responsables de la cinétique de dépôt se trouvent parmi SiCl_2 , C_2H_2 et C_2H_4 .

Pour le domaine basse température correspondant à un très faible degré de décomposition homogène de MTS (moins de quelques %, région III de la fig. 6), le mécanisme de dépôt pourrait comporter la décomposition hétérogène du MTS physisorbé à la surface.

II.3. Cinétique de dépôt de céramique base SiC à partir de MTS/H₂ dans des conditions de décomposition moyenne de MTS.

II.3.1. Introduction.

Après une étude, en fonction de la température et du temps de séjour, du processus de dépôt de SiC pour des degrés faibles de décomposition du MTS, une approche complémentaire, menée pour des décompositions plus importantes (10-90% selon l'équation (1) du paragraphe II.2), a été envisagée, qui fait appel notamment à des températures plus élevées, dans la gamme 875-950°C. Dans ces conditions, une transition entre un dépôt de SiC microcristallisé, et un dépôt de SiC+Si nanocristallisé, avait été mis en évidence, en particulier sous l'effet de variations de la pression totale [1,19].

La présente étude porte donc sur l'influence des pressions totales P, pour des températures T, rapport α des pressions partielles initiales de H₂ et de MTS, et débits totaux Q différents, sur la cinétique de dépôt dans le système MTS/H₂, pour les conditions suivantes : $3\text{kPa} \leq P \leq 10\text{kPa}$, $875^\circ\text{C} \leq T \leq 950^\circ\text{C}$, $100\text{sccm} \leq Q \leq 300\text{sccm}$ et $5 \leq \alpha \leq 10$.

II.3.2. Cinétique expérimentale.

Le dispositif expérimental faisait appel à une microbalance in-situ à laquelle était suspendu un substrat en graphite dont le centre était placé 2cm en amont du milieu de la zone chaude dans le réacteur de CVD (cf. II.1.5, et fig. 2, II.1).

La fig. 7 représente le logarithme de la vitesse de dépôt au régime stationnaire, $\ln G$, en fonction de la pression totale P pour diverses valeurs du débit total Q. Un minimum marqué est observé, qui se déplace vers les fortes pressions quand le débit augmente. Des comportements cinétiques très différents sont mis

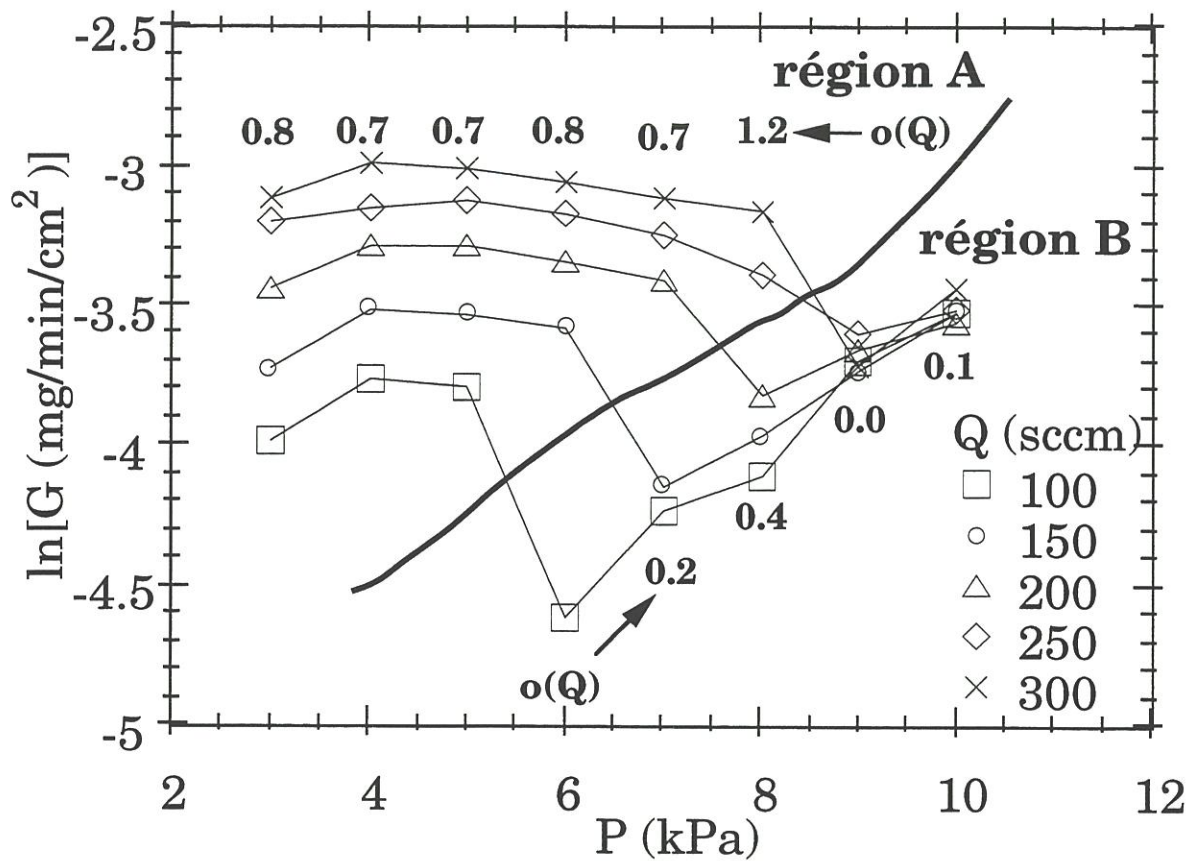


Fig. 7. Variations de la vitesse de dépôt G en fonction de la pression totale P pour divers débits totaux Q . $T=925^\circ\text{C}$, $\alpha=5$, centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

en évidence de part et d'autre de ce minimum. Deux régions peuvent ainsi être définies : la région A (basses pressions et débits élevés) où G dépend peu de P et croît avec Q (l'ordre de G par rapport à Q (cf. II.1.6) étant $\alpha(Q) \approx 0.7 \dots 1.2$), et la région B (pressions plus élevées et débits plus faibles) où G croît avec P et dépend peu de Q ($\alpha(Q) \approx 0 \dots 0.4$).

Les variations $\ln G = f(P)$ ont également été mesurées pour diverses valeurs de α (fig. 8) et de T (fig. 9). Celles-ci montrent également la présence d'un minimum relatif de vitesse de dépôt, qui se déplace vers les fortes pressions lorsque α décroît ou T croît. L'existence des deux régions est ainsi confirmée : la région A basse pression totale pour les faibles valeurs de α ou les températures plus élevées, la région B haute pression pour les conditions contraires. Cependant, dans la région A, la vitesse de dépôt peut dépendre de P pour les faibles pressions, les fortes valeurs de α et les faibles températures. Sur la fig. 9, il apparaît par ailleurs que la température a une influence notable sur la vitesse de dépôt dans la région A comme dans la région B.

Des variations similaires à celles de la fig. 9, mais où les vitesses de dépôt ont été mesurées pour quatre températures successives (915...930°C) à pression totale constante, sont reportées sur la fig. 10. Ces courbes permettent de confirmer la présence du minimum dans un domaine étroit de pression (entre 7 et 9kPa). Un tel minimum avait déjà été observé pour d'autres conditions d'élaboration [1]. L'énergie d'activation apparente E_a (cf. II.1.6) est proche de 200kJ/mol quelle que soit la pression totale considérée ici, sauf au niveau du minimum à 8kPa où E_a est proche de zéro.

Des courbes de type Arrhénius ($\ln G = f(1/T)$) ont été tracées dans le domaine de température étudié pour des valeurs de P proche de la transition entre les régions A et B (fig. 11). Le phénomène singulier inflexion ou minimum relatif de $\ln G = f(1/T)$ (fig. 11), a déjà été observé dans des études antérieures [1,16-18]. De part

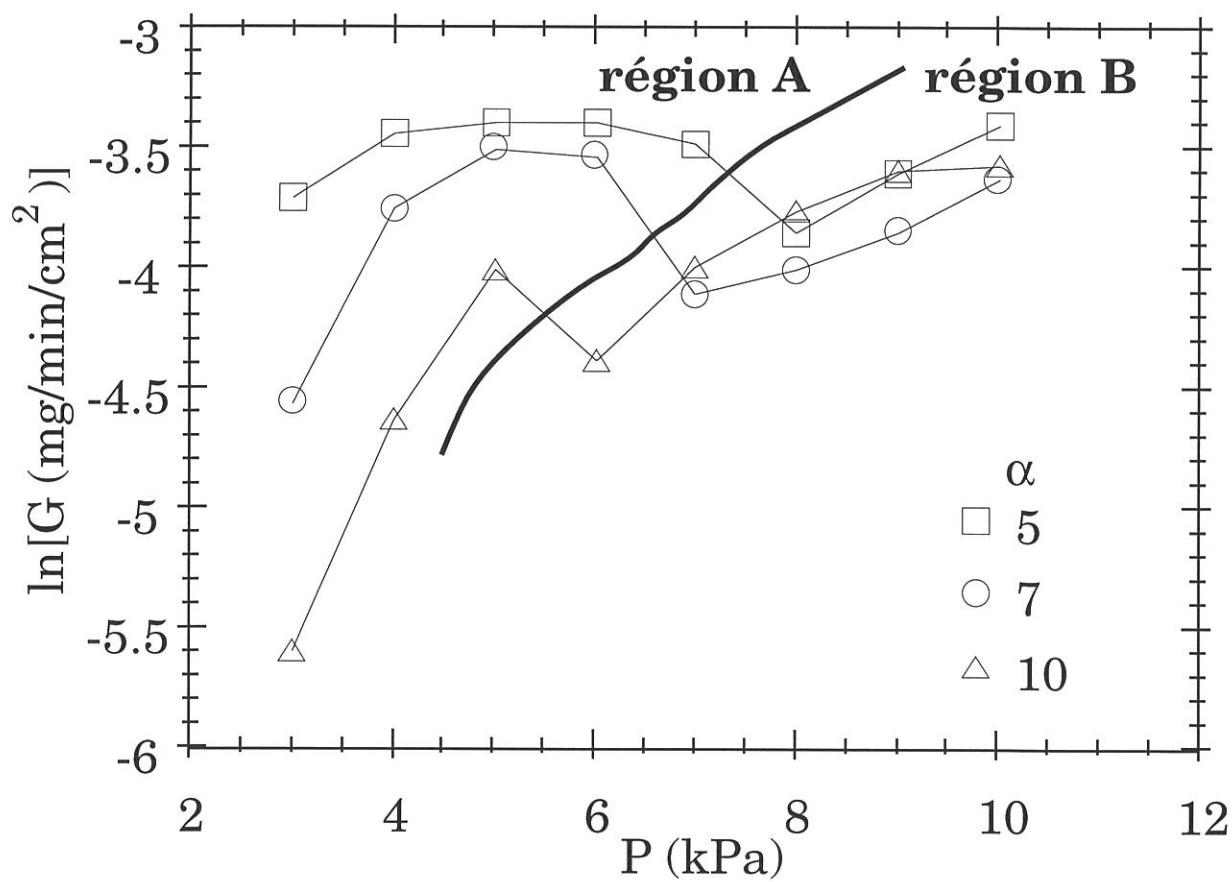


Fig. 8. Variations de la vitesse de dépôt G en fonction de la pression totale P pour différentes dilutions α . $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$, centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

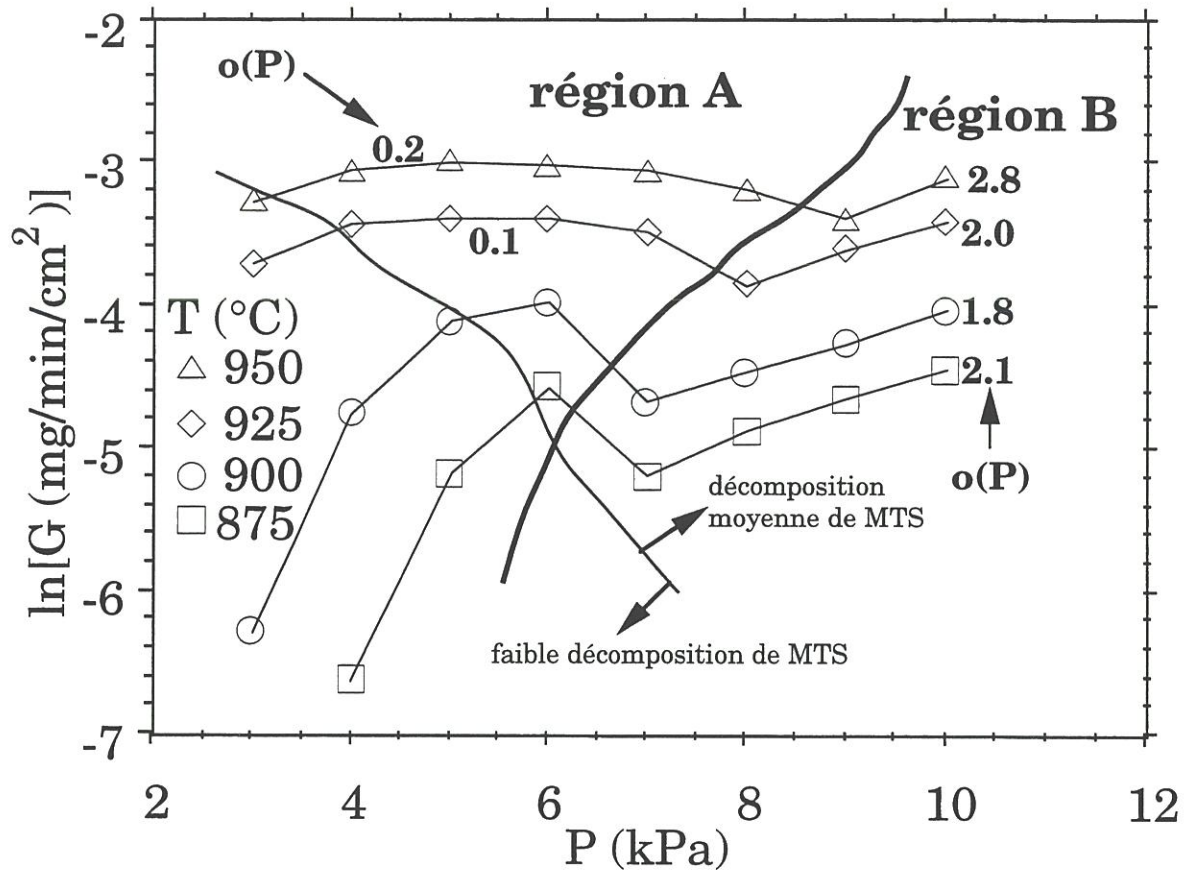


Fig. 9. Variations de la vitesse de dépôt G en fonction de la pression totale P pour différentes températures T . $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$, centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

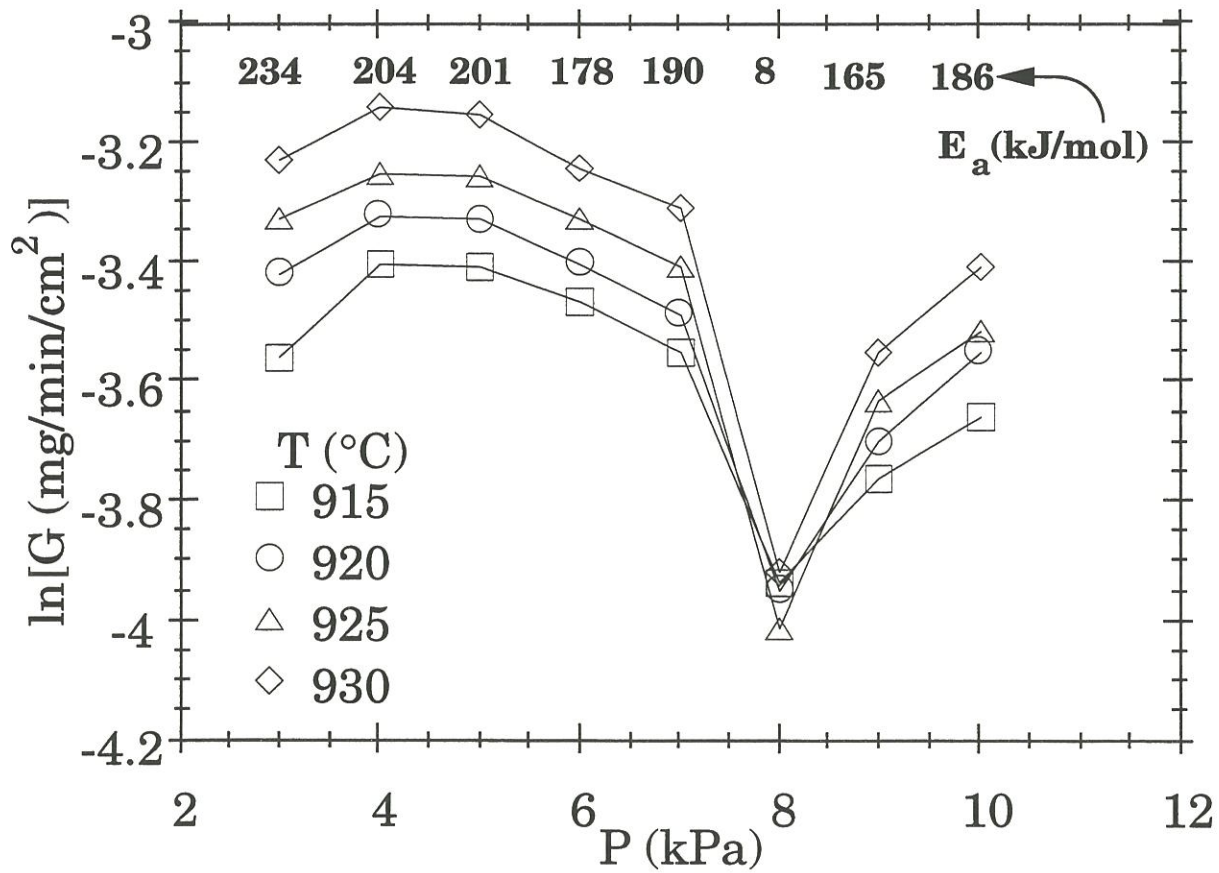


Fig. 10. Variations de la vitesse de dépôt G en fonction de la pression totale P pour différentes températures T . $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$ centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

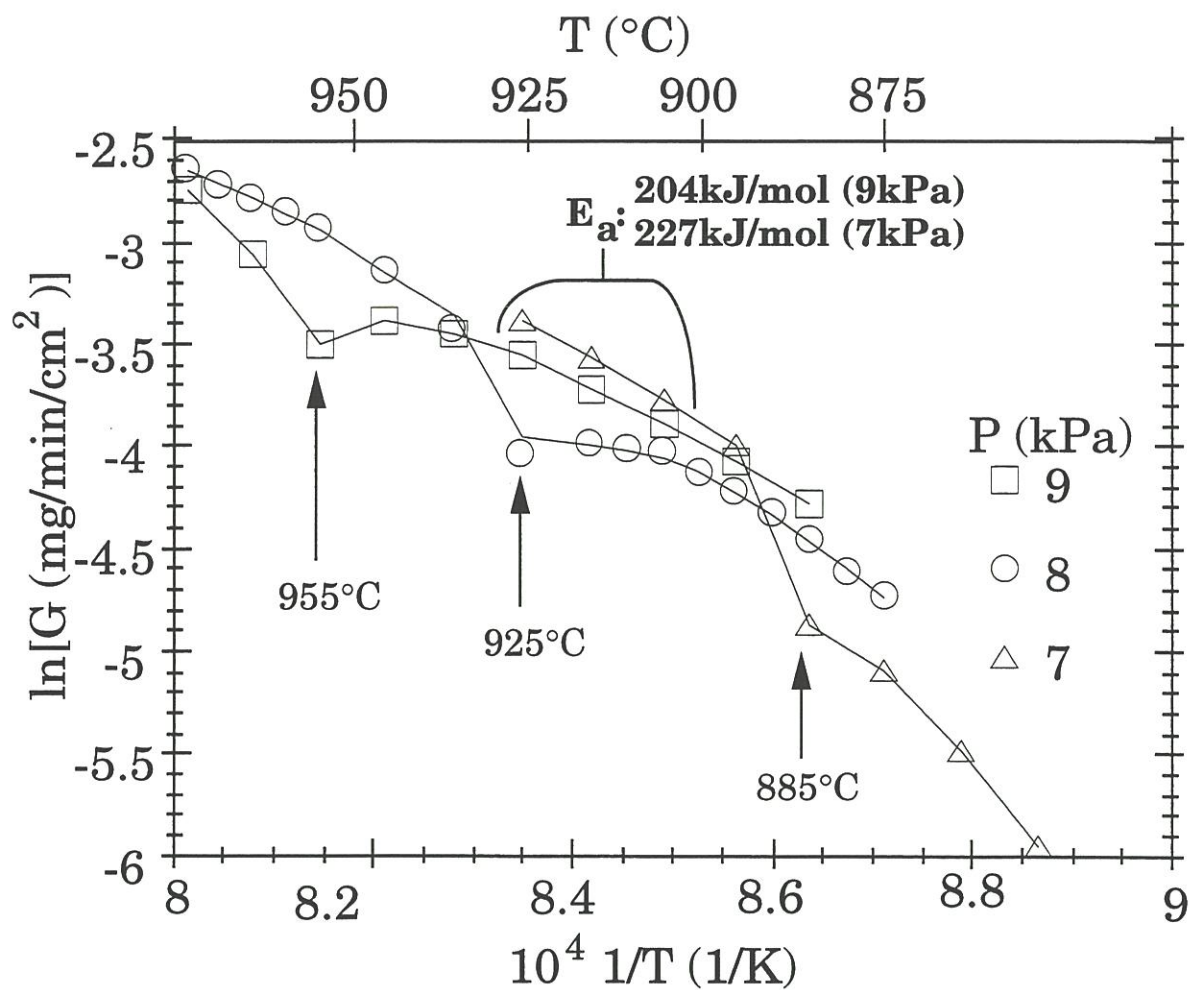


Fig. 11. Courbes d'Arrhénus de la vitesse de dépôt G pour différentes pressions totales P . $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$, centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

et d'autre de ce minimum, l'énergie d'activation de 200kJ/mol est confirmée pour un certain domaine de température ($875 < T < 950^\circ\text{C}$ pour les conditions de la fig. 11).

Afin de compléter l'approche cinétique, les ordres partiels par rapport à H_2 et MTS ont été mesurés dans les deux régions A et B, respectivement à 5kPa pour $T=925$ et 950°C , et à 10kPa pour $T=900$ et 925°C .

L'ordre par rapport au MTS, $o(\text{MTS})$, est obtenu en faisant varier le débit partiel de MTS, Q_{MTS} , et la pression totale P de telle sorte que le rapport P/Q reste constant (cf. II.1.6). Ainsi la pression partielle initiale de MTS, P^0_{MTS} , varie à $P^0_{\text{H}_2}$ constant avec une vitesse moyenne des gaz, v_m (cf. II.1.5) et donc un temps de séjour $t_{\text{rés}}$ (II.1.3) également constants. La fig. 12 montre que $o(\text{MTS}) \approx 0.6 \dots 0.7$ dans la région A, et 1 dans la région B. Une procédure analogue a permis d'acquérir les ordres par rapport à H_2 (fig. 13) : $o(\text{H}_2) \approx 0.1$ dans la région A, et $o(\text{H}_2) \approx 1.2 \dots 1.3$ dans la région B.

Dans la dépendance de la vitesse de dépôt avec le débit total, i.e. l'ordre $o(Q)$, deux facteurs peuvent intervenir (cf. II.1.6) : la vitesse des gaz v_m qui contrôle l'apport d'espèces réactives, et le temps de séjour $t_{\text{rés}}$ qui influe sur l'évolution de ces espèces ($Q \sim v_m \sim t_{\text{rés}}^{-1}$). Afin de déterminer l'origine de $o(Q)$, des expériences ont été menées qui ne font varier que le temps de séjour $t_{\text{rés}}$ par la seule modification de la position du substrat dans la zone réactionnelle. A titre d'exemple, la fig. 14 montre que la vitesse de dépôt, mesurée dans la région A à $P=5\text{kPa}$, $T=925^\circ\text{C}$ et $\alpha=5$ pour divers débits totaux $150 \leq Q \leq 250\text{sccm}$ et deux positions du substrat différentes, ne dépend pas notablement de la position du substrat. De même, les énergies d'activation apparentes et les ordres de la vitesse de dépôt par rapport au débit total, mesurés pour $P=5\text{kPa}$ ($T=925$ et 950°C) et 10kPa ($T=875$, 900 et 925°C) (et les mêmes positions du substrat que celles de la fig. 14), ne sont pratiquement pas affectés. Ainsi la vitesse de dépôt est indépendante du temps de séjour dans la plupart des conditions expérimentales étudiées. L'influence du

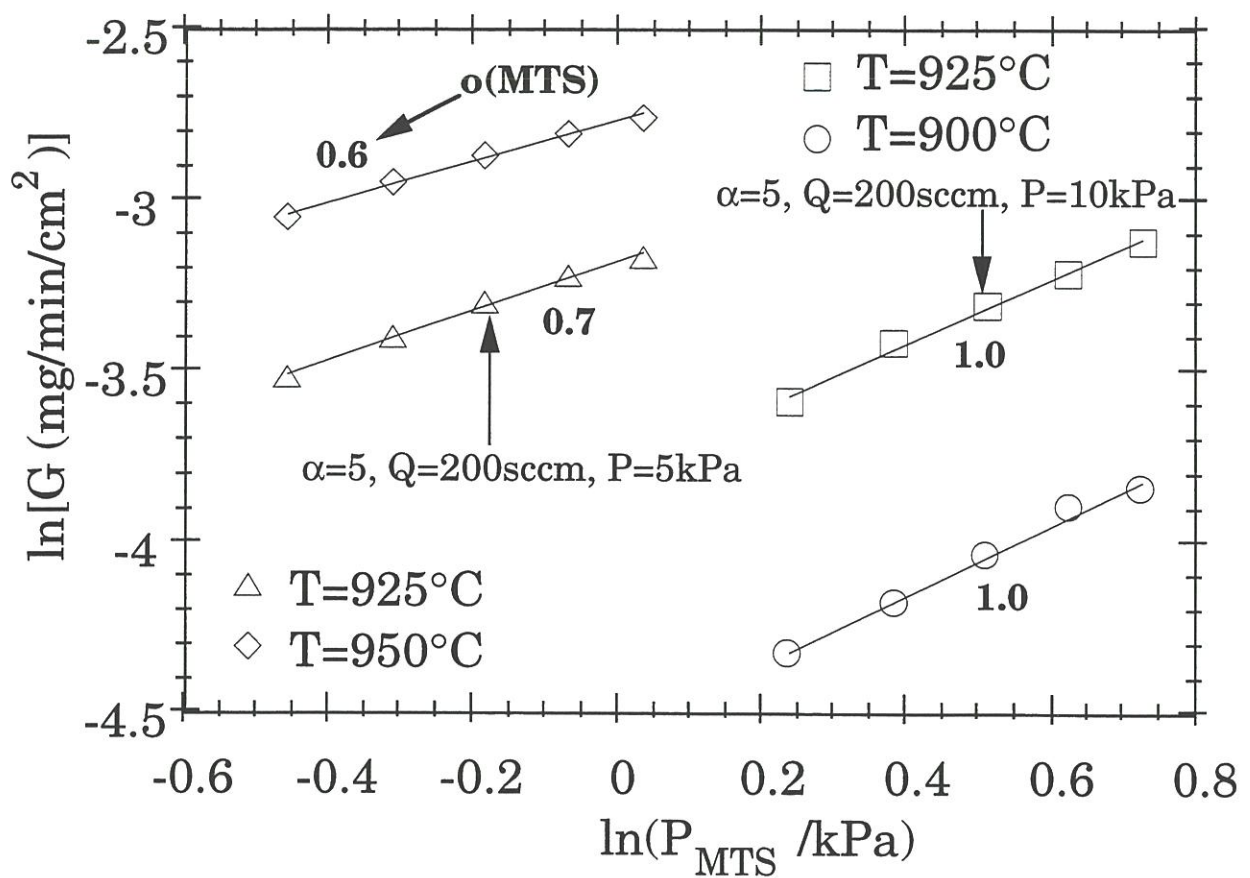


Fig. 12. Ordres de la vitesse de dépôt G , $\alpha(\text{MTS})$, par rapport à la pression partielle initiale de MTS, P_{MTS} , pour un rapport $Q/P=200\text{sccm}/10\text{kPa}$ ($T=900, 925^\circ\text{C}$) et pour $Q/P=200\text{sccm}/5\text{kPa}$ ($T=925, 950^\circ\text{C}$), centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

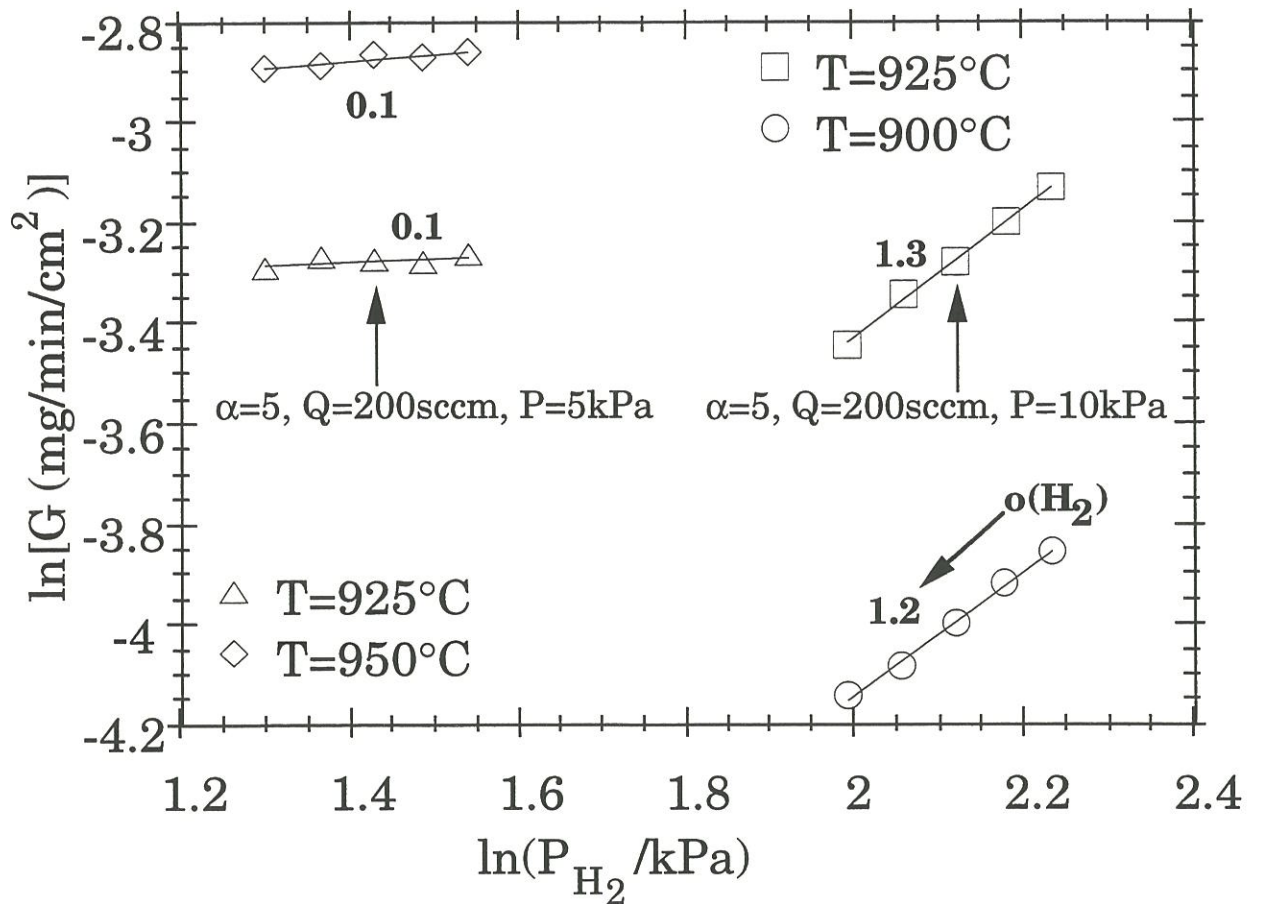


Fig. 13. Ordres de la vitesse de dépôt G , $\circ(\text{H}_2)$, par rapport à la pression partielle initiale de H_2 , P_{H_2} , pour un rapport $Q/P=200\text{sccm}/10\text{kPa}$ ($T=900, 925^{\circ}\text{C}$) et pour $Q/P=200\text{sccm}/5\text{kPa}$ ($T=925, 950^{\circ}\text{C}$), centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

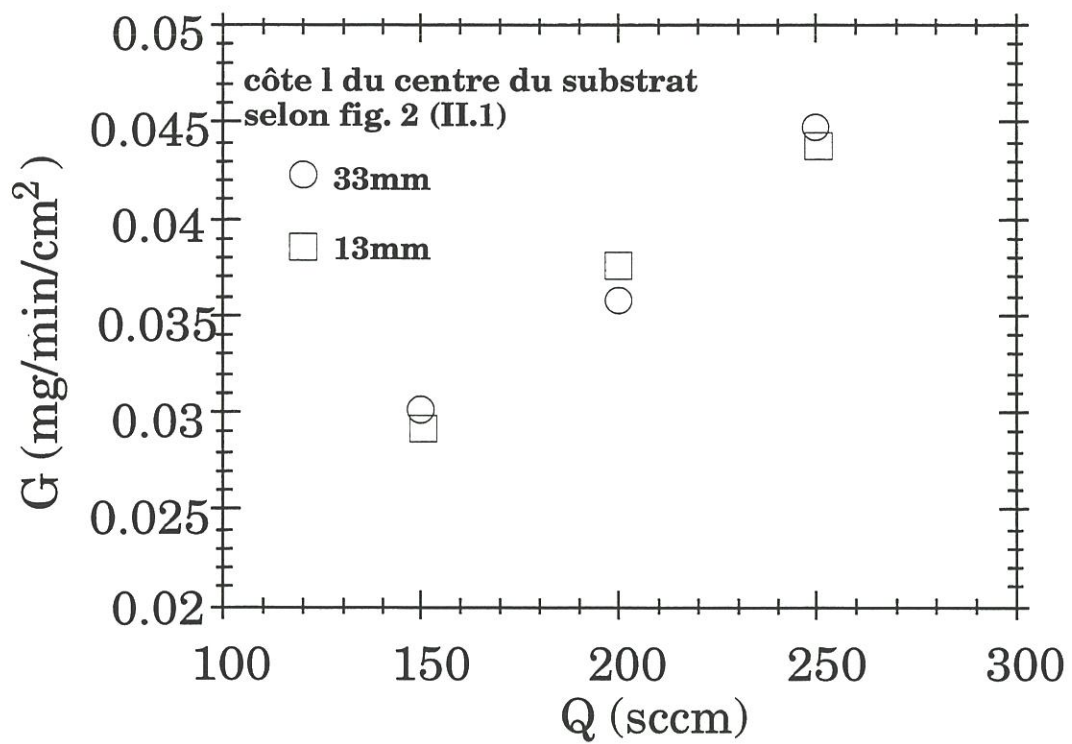


Fig. 14. Vitesse de dépôt, G , en fonction du débit total Q pour deux positions différentes du substrat. $T=925^{\circ}\text{C}$, $\alpha=5$.

débit total, dans la région A, doit donc être attribuée essentiellement à l'effet de la vitesse des gaz sur l'apport en espèces réactives.

II.3.3. Discussion.

La transition entre deux régimes, mise en évidence dans la présente étude par variation de pression totale, mais également de débit, température ou rapport α , doit être rapprochée de la transition observée dans les études antérieures entre diverses compositions et microstructures de dépôt [1,18,19,25]. Ainsi, il est possible d'affirmer que dans la région A, le dépôt est constitué de SiC microcristallisé proche de la stœchiométrie, alors que dans la région B, il est nanocristallisé et comporte un excès important de Si. Cette transition s'accompagne d'un minimum relatif de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale, qui correspond à un minimum de l'énergie d'activation apparente (fig. 10). Ceci est confirmé par les fig. 9 et 11 qui montrent que les minima de vitesse de dépôt sont obtenus pour des couples pression-température identiques (par exemple 8kPa-925°C, 9kPa-950°C). Le caractère abrupt de la transition (une variation de P de l'ordre de 1kPa suffit pour passer de A à B), lié notamment à la microstructure du matériau au voisinage de la surface de croissance, sera discuté au paragraphe suivant (II.4).

Au plan cinétique, les résultats obtenus à basse pression, et fort α (fig. 8) ou basse température (fig. 9), qui s'écarte du comportement général de la région A, doivent être considérés séparément. Pour des rapports α élevés et de très faibles pressions totales, la pression partielle de MTS est faible, ce qui peut induire des taux d'adsorption d'espèces réactives inférieurs à 1, et une vitesse de dépôt qui s'accroît avec le temps de séjour. De la même manière, à basse température et basse pression, la décomposition de MTS est si faible que l'influence du temps de

séjour sur la vitesse de dépôt n'est pas négligeable (cf. paragraphe II.2 et fig. 6,II.2).

Les grandeurs cinétiques obtenues dans cette étude, énergies d'activation et ordres divers, peuvent être approximées de la manière suivante (cf. II.1.6, et fig. 7,9-13) :

pour la région A : $E_a \approx 200 \text{ kJ/mol}$, $o(P) \approx 0$, $o(Q) \approx 1$, $o(\text{MTS}) \approx 1$, $o(\text{H}_2) \approx 0$;

pour la région B : $E_a \approx 200 \text{ kJ/mol}$, $o(P) \approx 2$, $o(Q) \approx 0$, $o(\text{MTS}) \approx 1$, $o(\text{H}_2) \approx 1$.

Les valeurs ainsi déterminées pour les ordres, vérifient la relation générale suivante (cf. II.1.6) :

$$o(P) + o(Q) = o(\text{MTS}) + o(\text{H}_2).$$

Dans la région A, l'ordre nul par rapport à la pression totale peut s'expliquer par les effets opposés liés à la pression partielle de MTS d'une part et la vitesse des gaz d'autre part. En effet, (i), l'ordre par rapport au MTS est 1, et P est proportionnel à P^o_{MTS} , et (ii), l'ordre par rapport à la vitesse des gaz est également 1 (il a été montré que l'influence du débit dans la région A est essentiellement liée à la vitesse des gaz v_m), mais P inversement proportionnel à v_m . Pour la même raison, la vitesse de dépôt ne serait pas affectée par un seul changement du débit partiel de l'hydrogène Q_{H_2} (car pour des α assez élevés : $Q_{\text{H}_2} \sim Q \sim v_m$ et $Q_{\text{H}_2} \sim \alpha \sim P^o_{\text{MTS}}^{-1}$ si Q_{MTS} , P et T sont constants - cf. II.1.3,II.1.4). Cela a été effectivement observé par Besmann et Johnson [14] (leurs conditions devraient correspondre à celles de la région A : $P=3.3 \text{ kPa}$, $T=1167-1245 \text{ K}$, $Q_{\text{H}_2}=250-1000 \text{ sccm}$, $Q_{\text{MTS}}=50 \text{ sccm}$, $E_a \approx 188(\pm 52) \text{ kJ/mol}$). Ils concluaient de ce fait que l'ordre de la vitesse de dépôt par rapport au MTS est nul. Cependant, notre résultat montre qu'il est apparemment impossible de déduire l'ordre $o(\text{MTS})$ de la seule expérience où l'on change uniquement Q_{H_2} .

Malgré la dépendance de la vitesse de dépôt, dans la région A, avec l'apport d'espèces source ($o(v_m) = \partial \ln G / \partial \ln v_m \approx 1$), l'énergie d'activation apparente est assez

élevée (environ 200kJ/mol). Cette valeur pourrait en fait contenir des contributions de la dépendance de la concentration d'espèces source avec la température. Ces concentrations dépendent de P^0_{MTS} et peuvent donc figurer dans l'expression de la vitesse de dépôt (car $\alpha(\text{MTS}) \approx 1$).

II.3.4. Conclusions.

Dans le domaine de décomposition moyenne du MTS (10-90%), deux régions de cinétiques de dépôt différentes ont été mises en évidence : une région A à faible pression totale et une région B à pression totale plus élevée.

Dans la région A, la vitesse de dépôt dépend du débit total, mais est indépendante de la pression totale, et dans la région B, la situation inverse est observée. Dans les deux régions, l'énergie d'activation apparente est environ 200kJ/mol.

Dans les conditions de la région A, le dépôt de SiC est proche de la stœchiométrie et microcristallisé, tandis que dans celles de B, il est nanocristallisé et contient un fort excès de Si. La transition entre les deux régions est abrupte, et intervient pour une pression totale P_t qui augmente avec le débit total et la température, et diminue avec une augmentation du rapport α . La transition entre A et B s'accompagne par ailleurs d'une "inhibition" du processus de dépôt.

II.4. Cinétique de la transition entre deux régimes A et B de CVD dans le système MTS/H₂ (A: SiC stœchiométrique microcristallisé, et B : SiC+Si nanocristallisé).

II.4.1. Introduction.

Dans l'étude précédente, l'existence d'une transition entre 2 régimes cinétiques distincts dans le dépôt de céramique à base de SiC à partir du mélange gazeux MTS/H₂, a été mis en évidence. Cette transition, qui permet de passer d'un dépôt constitué de SiC stœchiométrique microcristallisé (régime A) à un dépôt SiC+Si nanocristallisé (régime B) ou vice versa, peut être induite par des variations de température, pression totale, débit total ou dilution α (cf. fig. 7-9 du paragraphe II.3). Cette transition est relativement brutale, des variations de seulement 25°C, 1kPa ou 50sccm permettant de basculer d'une région à l'autre (fig. 7,8, II.3).

Ce résultat peut présenter un intérêt, notamment dans le cadre de l'élaboration de matériaux multicouches à base de SiC et à microstructure variable. Afin de contrôler l'élaboration de tels matériaux, il est apparu important d'étudier de manière plus approfondie une telle transition, en particulier au plan cinétique. Pour cela, la vitesse de dépôt a été mesurée en fonction du temps lors de changement de paramètres conduisant au passage de la région B à la région A ainsi qu'au passage inverse.

II.4.2. Etude cinétique des transitions entre région A et région B.

Les vitesses de dépôt instantanées ont été déterminées en moyennant sur une période de 60s les masses enregistrées à l'aide d'une microbalance couplée au réacteur. Pour chaque expérience, un des paramètres débit total Q, pression totale P ou température T, est modifié au voisinage de la transition, sans interrompre les flux gazeux de MTS et H₂. Dans ce paragraphe II.4, la dilution α est égale à 5.

La fig. 15 montre l'évolution de la vitesse de dépôt à $T=925^{\circ}\text{C}$ et $P=8\text{kPa}$ lors de 3 changements successifs du débit total : de $Q=150$ à 200sccm (dans B), de $Q=200$ à 250sccm (de B à A) et de $Q=250$ à 300sccm (dans A). Les créneaux observés sont liés à la perturbation hydrodynamique introduite par la variation de débit (seulement quelques secondes), leur longueur provenant de la période de 60s sur laquelle la vitesse a été moyennée. Dans les 1er et 3ème cas, pour lesquels il n'y a pas de changement de régime cinétique, la vitesse de dépôt atteint rapidement une nouvelle valeur stationnaire après modification du débit. Par contre, lors du passage de 200 à 250sccm qui correspond précisément à la transition de B vers A, la nouvelle valeur stationnaire n'est obtenue qu'après une phase transitoire d'environ une minute. Au vu des vitesses de dépôt mesurées, cette phase transitoire correspondrait à une couche déposée d'une épaisseur de 100 à 200nm.

Une étude cinétique similaire est présentée à la fig. 16 pour $T=925^{\circ}\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$, et 3 changement successifs de la pression totale : de $P=9$ à 8kPa (dans B), de $P=8$ à 7kPa (de B à A), et de 7 à 6kPa (dans A). Dans chaque cas, l'établissement de la nouvelle pression ne prend que quelques secondes. Seul le passage de 8 à 7kPa induit une phase transitoire d'une minute.

La fig. 17 représente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps à $P=8\text{kPa}$ et $Q=200\text{sccm}$ après 3 changements de température : de $T=895$ à 915°C (dans B), de $T=915$ à 935°C (de B à A), et de $T=935$ à 955°C (dans A). Ces variations de température étant d'une durée de l'ordre de la minute, la masse n'est enregistrée ici que lorsque la nouvelle valeur de T est atteinte. Là encore, une phase transitoire préalable à l'établissement du régime permanent de vitesse de dépôt, est observée uniquement dans le cas de la transition stricte de B vers A. Ces trois expériences montrent également que la vitesse de dépôt s'accroît notablement pendant cette transition.

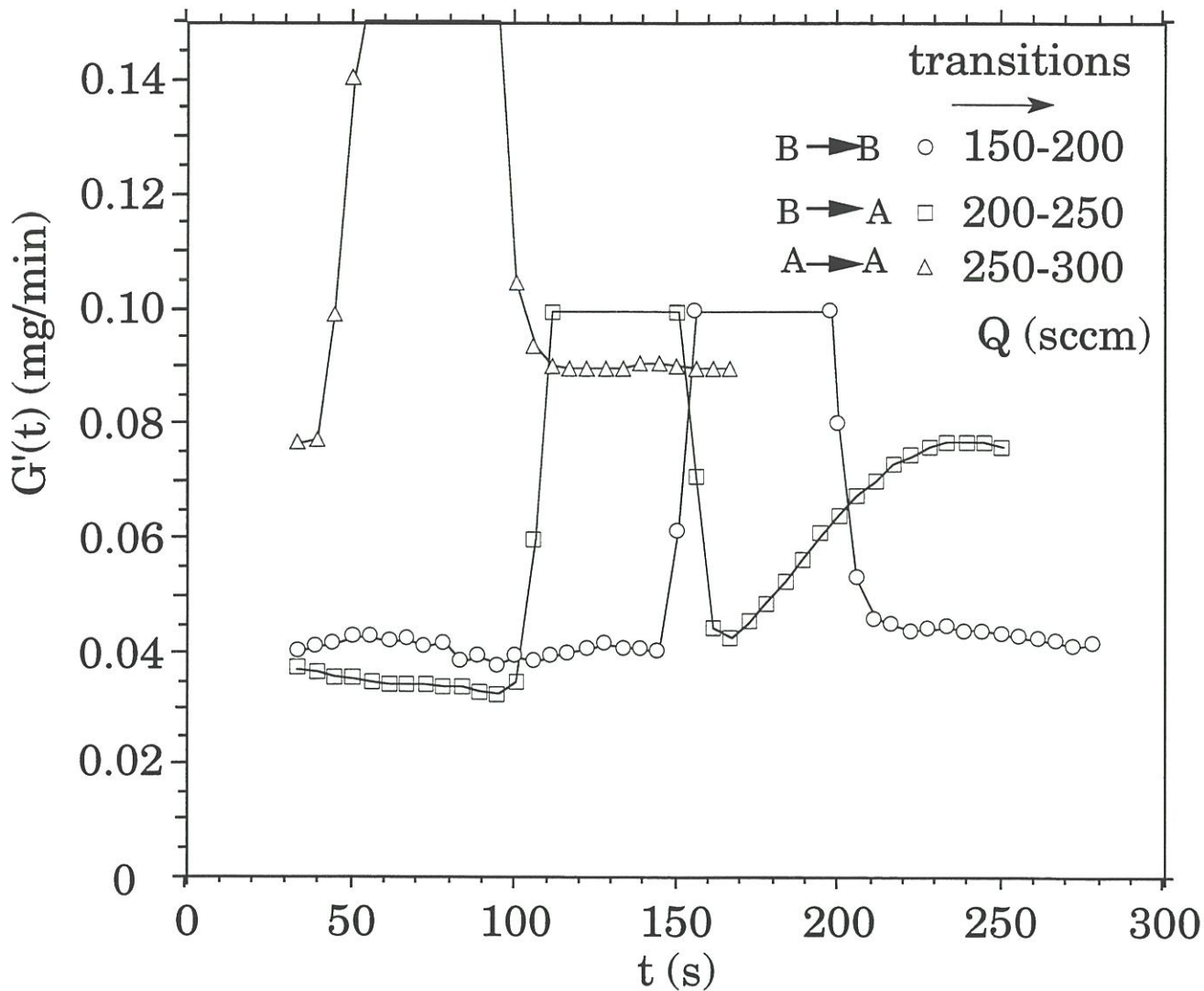


Fig. 15. Vitesse de dépôt G' en fonction du temps t quand le débit total Q est rapidement changé.

$T=925^{\circ}\text{C}$, $P=8\text{kPa}$, $\alpha=5$,

centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

$t=0$ est défini arbitrairement pour les trois transitions.

Pour les créneaux : cf. texte.

Pour les régions A et B : cf. fig. 7 (II.3).

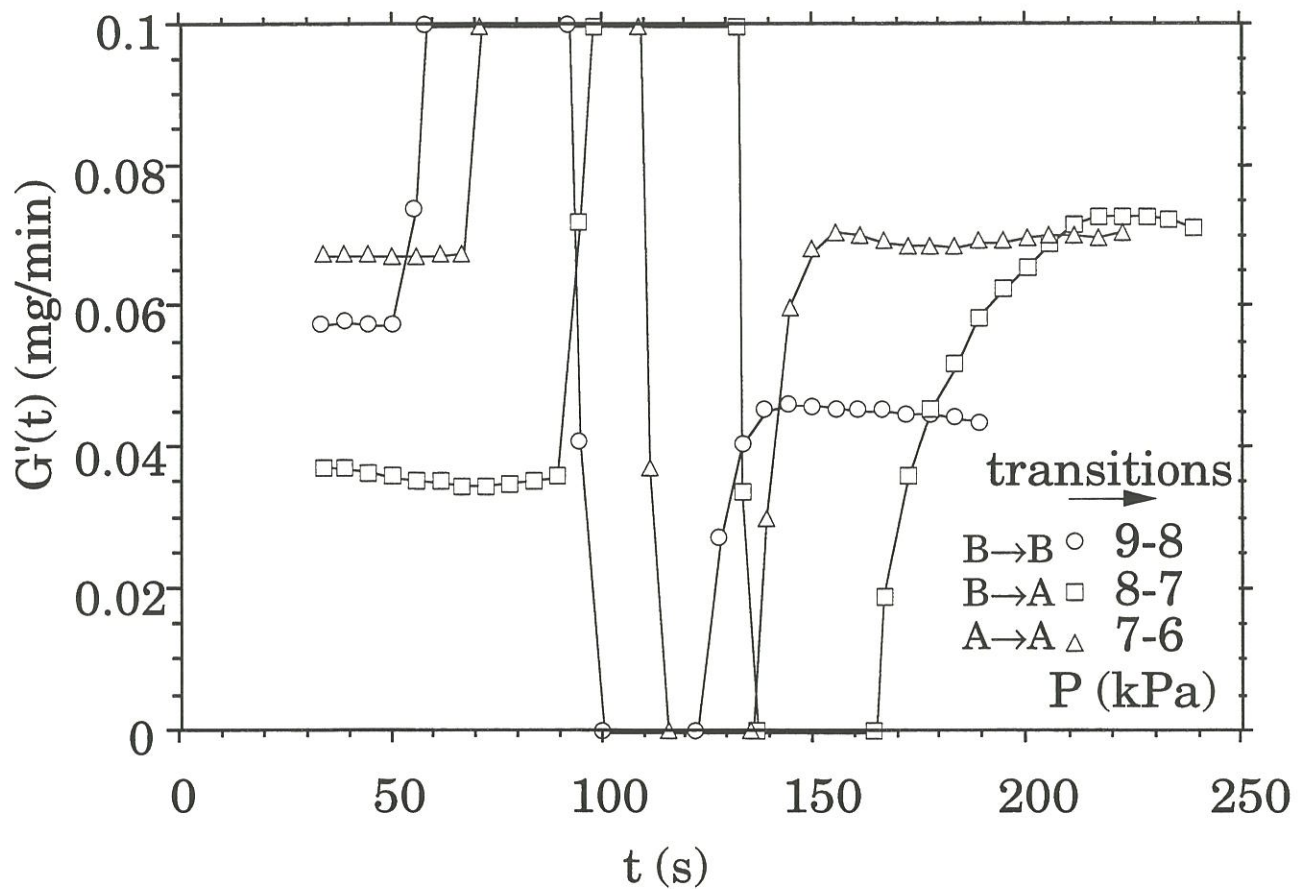


Fig. 16. Vitesse de dépôt G' en fonction du temps t quand la pression totale P est rapidement changée.
 $T=925^{\circ}\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$,
centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).
 $t=0$ est défini arbitrairement pour les trois transitions.
 Pour les créneaux : cf. texte.
 Pour les régions A et B : cf. fig. 7 (II.3).

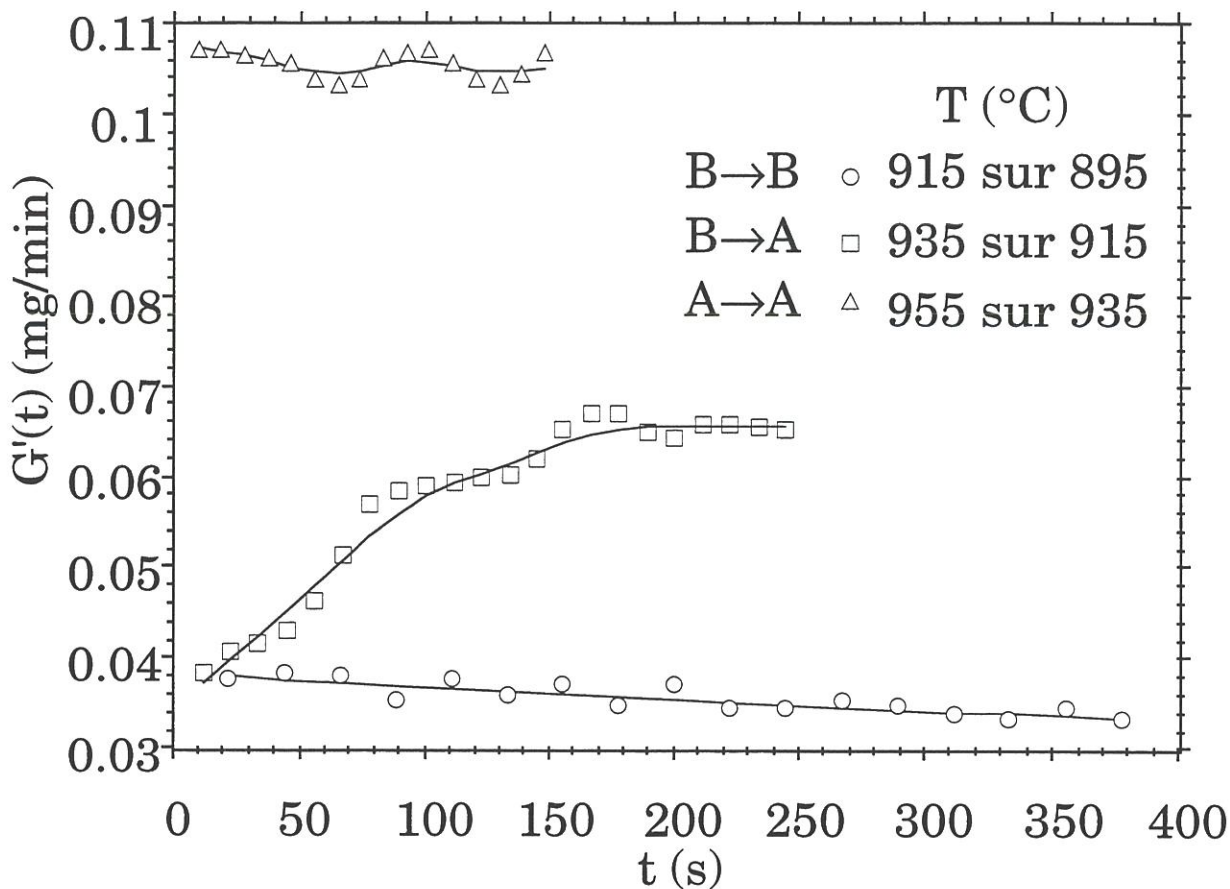


Fig. 17. Vitesse de dépôt G' en fonction du temps t quand la température T est changée.

$P=8\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$,

centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

T était changée avec 30K/min; l'enregistrement de la masse du substrat a été repris à chaque fois dès que la nouvelle valeur de T était atteinte.

$t=0$ est défini arbitrairement pour les trois transitions.

Pour les régions A et B : cf. fig. 9 (II.3).

Le passage de la transition entre les deux régimes cinétiques a été effectué également dans le sens A vers B sous l'effet du débit total à $T=925^{\circ}\text{C}$ et $P=8\text{kPa}$, ainsi que le montre la fig. 18. Dans ce cas, aucun régime transitoire n'est mis en évidence.

II.4.3. Discussion.

Le régime transitoire observé lors de la transition de B vers A, induite par variations de Q, P ou T, se trouve très localisé au niveau d'une valeur critique de l'un de ces paramètres. Ceci confirme le *caractère brutal* de cette transition. Par ailleurs, le passage de cette transition est beaucoup plus rapide dans le sens de A vers B que dans le sens inverse. Ceci montre que la *nature structurale et chimique de la surface de dépôt* a vraisemblablement une influence notable sur le processus cinétique de dépôt lui-même. De plus, l'évolution de la composition de la phase gazeuse avec les conditions d'élaboration (Q,P,T, α) n'est pas assez marquée pour expliquer seule la transition brutale entre les régimes A et B [8].

Des études antérieures ont montré que la microstructure et la composition chimique des dépôts base SiC sont fortement liées : La taille des cristallites de SiC diminue lorsque l'excès de Si augmente [1,9,19]. Si cette relation est supposée valable au niveau de la surface du dépôt, l'hypothèse suivante peut être formulée :

La détérioration de l'état de cristallisation de la région de surface du dépôt en cours de croissance, favorise le dépôt d'un excès de Si (par exemple par l'accroissement de la proportion de sites de nucléation de Si), et réciproquement, le dépôt d'un excès de Si favorise la détérioration de l'état de cristallisation de la région de surface en cours de croissance (l'excès de Si bloque la croissance des cristaux de SiC qui ne peuvent accepter une non-stœchiométrie [4]).

Cette équivalence entre microstructure et composition chimique permet d'expliquer le caractère abrupt de la transition entre les deux régions cinétiques A

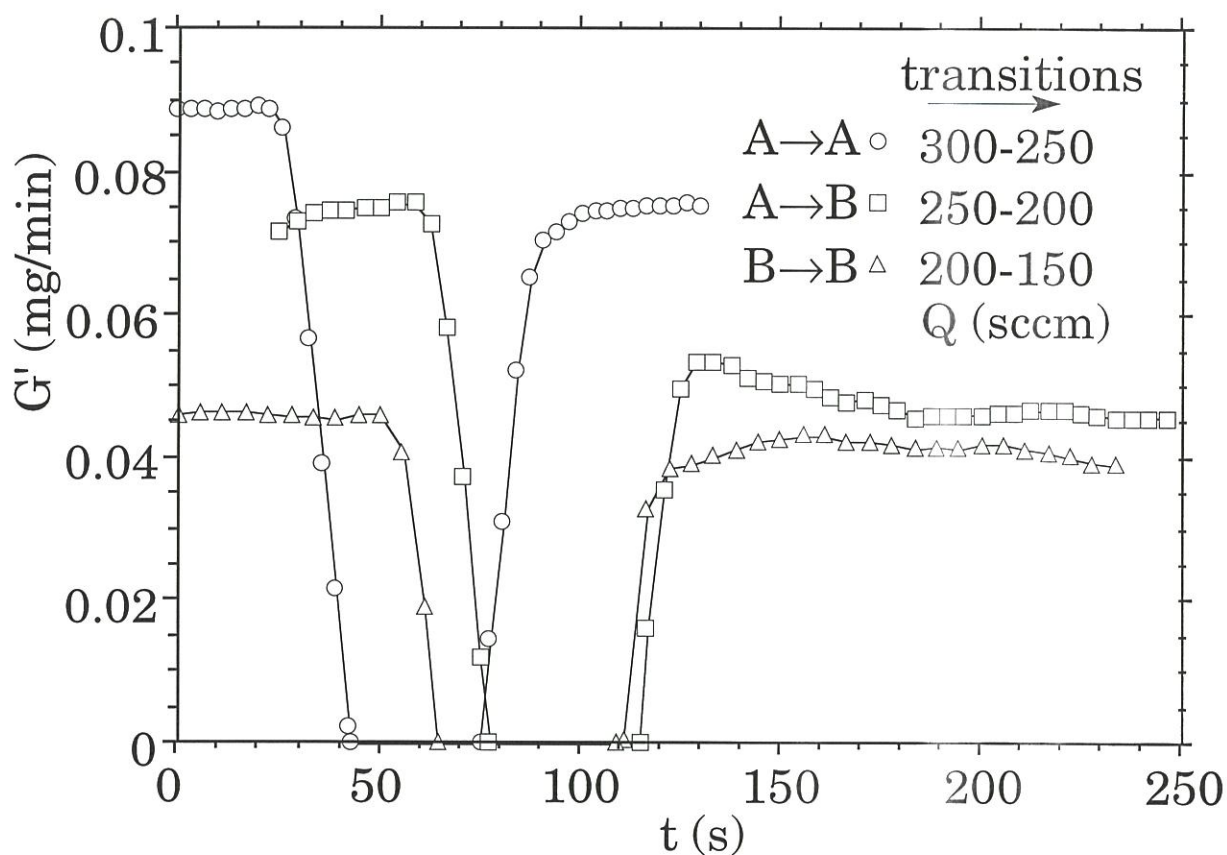


Fig. 18. Vitesse de dépôt G' en fonction du temps t quand le débit total Q est rapidement changé (expérience inverse de la fig. 15).

$T=925^{\circ}\text{C}$, $P=8\text{kPa}$, $\alpha=5$,

centre du substrat à la côte 13mm de la fig. 2 (II.1).

$t=0$ est défini arbitrairement pour les trois transitions.

Pour les créneaux : cf. texte.

Pour les régions A et B : cf. fig. 7 (II.3).

et B. En effet, dans des conditions correspondant à la région A, la phase gazeuse peut être favorable au dépôt d'un excès de Si important. Néanmoins, aucun ou peu d'excès de Si est effectivement déposé parce que la région de surface est suffisamment bien cristallisée et ne comporte pas de sites de nucléation favorable à un excès de Si important. Si l'on modifie un paramètre (Q, P ou T) afin de passer dans la région B, la sursaturation en phase gazeuse des espèces conduisant à un excès de Si, augmente (ou la cristallisation de la région de surface se détériore si l'on diminue la température). Ainsi, un excès de Si peut être déposé, même à partir d'un site de nucléation défavorable. D'après l'hypothèse ci-dessus, cela mène à la détérioration de la cristallisation au voisinage de ce site, empêchant les cristaux environnant de SiC de croître davantage. Cette détérioration de la cristallisation favorise le dépôt d'un excès plus important de Si, ce qui détruit davantage la cristallisation, etc. De cette façon, un effet de "cascade" est induit par un changement très limité du paramètre considéré lors du passage de A vers B. L'augmentation du rapport SiC/Si s'arrête lorsqu'un nouveau régime stationnaire de dépôt s'établit.

Le même type de raisonnement peut s'appliquer à la transition inverse, i.e. de B vers A. La diminution de l'excès de Si favorise la cristallisation de la surface, ce qui inhibe le dépôt d'un excès de Si et favorise la croissance de SiC proche de la stœchiométrie. Cependant, contrairement au cas précédent, le passage d'un matériau peu organisé, constitué seulement de nanocristaux, à un matériau constitué de cristaux colonnaires de taille beaucoup plus grande (de l'ordre de 100nm à 1µm) est notablement plus difficile et suppose une couche transitoire de degré d'organisation et de composition variable entre les deux types de matériaux. En effet, la croissance de cristaux est en général un processus lent qui suppose la présence de germes bien cristallisés provenant d'une nucléation elle-même lente, notamment dans le cas d'un substrat mal cristallisé. Ceci permet d'expliquer la

différence notable de cinétique des transitions de A vers B (rapide) et de B vers A (lente).

Au voisinage de la transition, il a par ailleurs été montré que la vitesse de dépôt en régime stationnaire est considérablement plus élevée dans la région A que dans la région B. Cet écart peut être attribué à une nucléation de SiC plus rapide sur une surface microcristallisée (région A) que sur une surface nanocristallisée (région B). Cela est en accord avec l'observation que la nucléation de SiC est inhibée sur des surfaces amorphes [9,22]. Le rôle important de la nature de la surface a également été souligné par Sheldon et al. qui ont mis en évidence la nucléation préférentielle de SiC sur certains types de défauts de surface [22].

L'importance de ces phénomènes transitoires, notamment pour le contrôle de l'élaboration de multicouches à une échelle submicronique, nous a amené à tenter de mettre en évidence par microscopie électronique en transmission la possibilité de déposer transitoirement, en accord avec la discussion précédente, un matériau nanocristallisé excédentaire en Si dans des conditions favorables au régime A (i.e. conduisant à l'état stationnaire à du SiC microcristallisé quasi-stœchiométrique).

II.4.4. Etude par microscopie électronique en transmission.

Pour des conditions proches de la transition entre A et B, la phase gazeuse devrait être favorable au dépôt d'un excès important de Si, même dans des conditions correspondant à la région A. Afin de confirmer cela, nous avons effectué un dépôt (la position du substrat étant approximativement celle de la fig. 7, II.3) pour $Q=200\text{sccm}$, $P=7\text{kPa}$, $T=925^\circ\text{C}$, $\alpha=5$ (dans A, mais proche de la transition - cf. fig. 7, II.3). Le substrat était du SiC polycristallin déposé préalablement dans notre four sur une fibre Nicalon (une fibre céramique Si-C-O

de Nippon Carbon, Japan), afin d'éviter sa contamination par de l'oxygène. Il a été maintenu dans un flux d'hydrogène pur pendant quelques minutes avant le démarrage du dépôt proprement dit.

Une image en microscopie électronique en transmission (TEM, Philips CM30 ST), en fond clair contrasté, de la section transversale du dépôt, est montrée à la fig. 19. L'échantillon était préparé, pour l'observation en TEM, par amincissement ionique à froid à l'aide d'un GATAN DuoMill. On voit à la fig. 19 que l'état de cristallisation est faible au stade initial de croissance (point i), et bien meilleur en régime stationnaire (point s). La mauvaise cristallisation au stade initial de croissance est peut-être due à la détérioration de l'état de surface du substrat de SiC par le flux d'hydrogène.

Nous avons également mesuré l'énergie de plasmon volumique, E_p , à des intervalles plus ou moins réguliers le long de la direction de croissance, de la région proche du point i à la région proche du point s de la fig. 19, pour deux endroits différents de départ. Le diamètre de la sonde était environ 100nm. Avec l'approximation simple $at\%Si=50*(1+(22.5eV-E_p)/5.8eV)$ [9], la teneur atomique totale en Si le long de la direction de croissance a été estimée (fig. 20, les séries 1 et 2 correspondent aux deux endroits de départ). Les points i et s correspondent approximativement à ceux de la fig. 19. La fig. 20 confirme qu'un excès plus important de Si est déposé au stade initial de croissance où la cristallisation est plus mauvaise qu'en régime stationnaire avec un meilleur état de cristallisation. Cela montre que même dans des conditions de A, la phase gazeuse peut être favorable à un excès important de Si. Néanmoins, les conditions choisies ($Q=200sccm$, $P=7kPa$, $T=925^\circ C$, $\alpha=5$) correspondant à la région A, la concentration en phase gazeuse des espèces favorisant un excès de Si, n'est pas assez élevée pour empêcher l'amélioration de la cristallisation et l'inhibition du dépôt d'excès de Si, au cours de la croissance.

Fig. 19. $P=7\text{kPa}$, $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$.

S

i

100 nm

A grayscale micrograph showing a textured surface. The surface has a granular appearance with some darker and lighter regions. Two labels, 'S' and 'i', are placed on the left side of the image. A scale bar at the bottom right indicates a length of 100 nm.

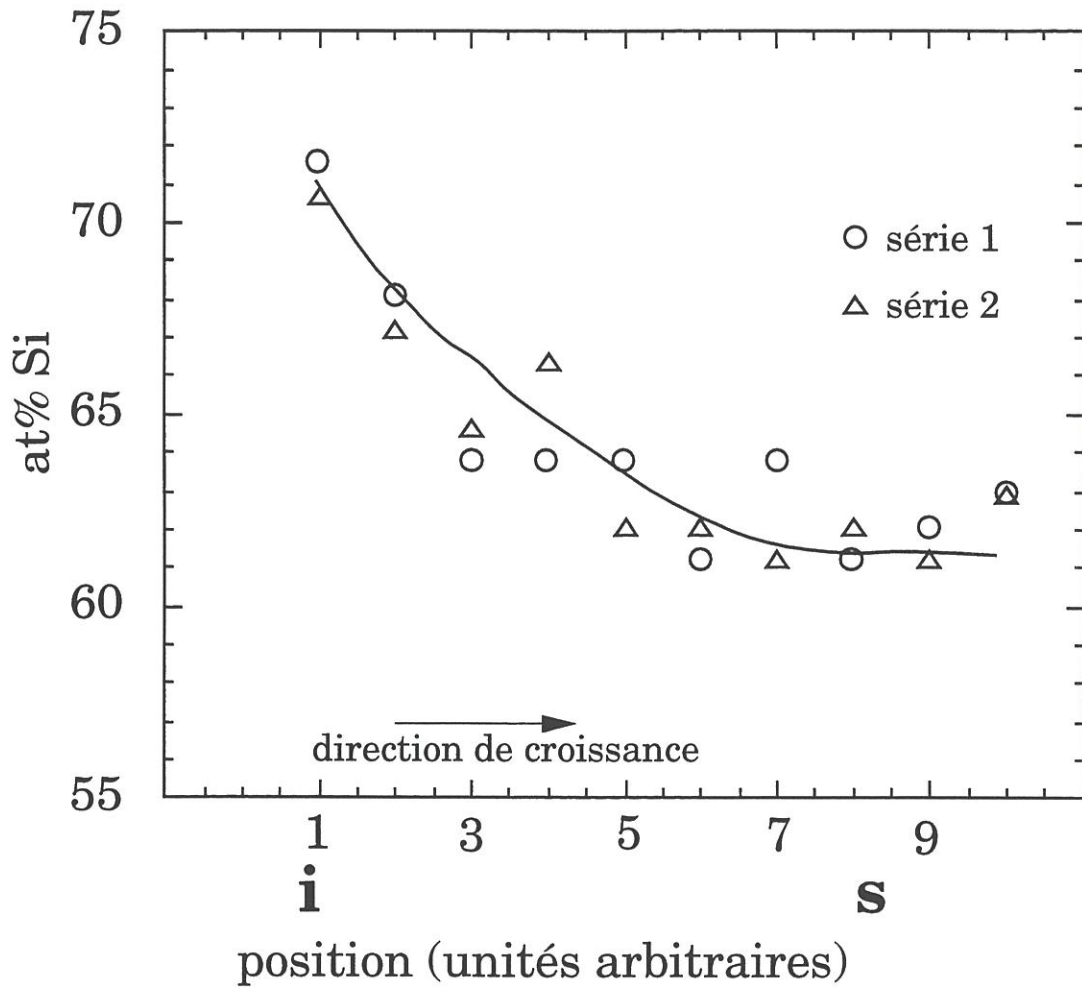


Fig. 20. Teneur atomique totale en Si le long de la direction de croissance du stade initial (i) au régime stationnaire (s).

$P=7\text{kPa}$, $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$,

position du substrat environ celle pour la fig. 7 (II.3).

Les points i et s correspondent approximativement à ceux de la fig. 19.

Un autre dépôt a été effectué dans les conditions de la fig. 19, mais avec $P=5\text{kPa}$ (fig. 21). Ces nouvelles conditions sont également dans A, mais plus loin de la transition entre A et B (fig. 7, II.3). Selon la discussion ci-dessus, la concentration en phase gazeuse des espèces favorisant un excès de Si, devrait donc être plus faible. Ainsi, en partant du stade initial de croissance, le processus de cristallisation devrait s'imposer plus facilement vis à vis du dépôt d'un excès de Si favorisé par la phase gazeuse. En effet, la couche mal cristallisée, correspondant au stade initial de croissance, est bien plus mince à la fig. 21 qu'à la fig. 19.

II.4.5. Conclusions.

Nous avons étudié la variation de la vitesse de dépôt avec le temps quand un des paramètres Q, T, P est rapidement modifié. La vitesse de dépôt atteint rapidement une nouvelle valeur stationnaire après le changement du paramètre, sauf dans le cas où ce changement mène à une transition de la région cinétique B (dépôt de SiC nanocristallisé et fortement excédentaire en Si) vers la région A (dépôt de SiC microcristallin et proche de la stœchiométrie). Dans ce cas, la vitesse de dépôt passe par une phase transitoire. D'autre part, elle augmente après le changement du paramètre avant d'atteindre une valeur stationnaire.

L'hypothèse qu'une amélioration de la cristallisation de surface inhibe le dépôt d'un excès de Si, et réciproquement, permet d'expliquer les observations expérimentales. Il a été confirmé que la nature de la surface du substrat peut avoir une influence considérable sur le processus de croissance (cinétique et microstructure de dépôt).

Une étude par TEM a montré que même avec des conditions (Q, P, T, α) fixées, au stade initial de dépôt, un excès de Si plus important qu'en régime stationnaire peut être obtenu tant que l'état de cristallisation n'est pas suffisant.

Fig. 21. $P=5\text{kPa}$, $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$.

S

i

100 nm

A transmission electron micrograph (TEM) showing a layered structure. The top portion of the image is a dark, relatively uniform region. Below this, there is a region with a distinct, wavy, layered appearance, characterized by alternating dark and light bands. The label 'S' is positioned in the upper left, and 'i' is in the lower left. A scale bar at the bottom right indicates a length of 100 nm.

Dans ce cas, le régime stationnaire avec une meilleure cristallisation est plus rapidement atteint, pour des conditions (Q,P,T,α) qui correspondent à la région A, mais sont plus loin de la transition entre les régions A et B.

II.5. Prévision de la localisation de l'excès de Si dans les dépôt SiC+Si par des calculs d'énergie totale.

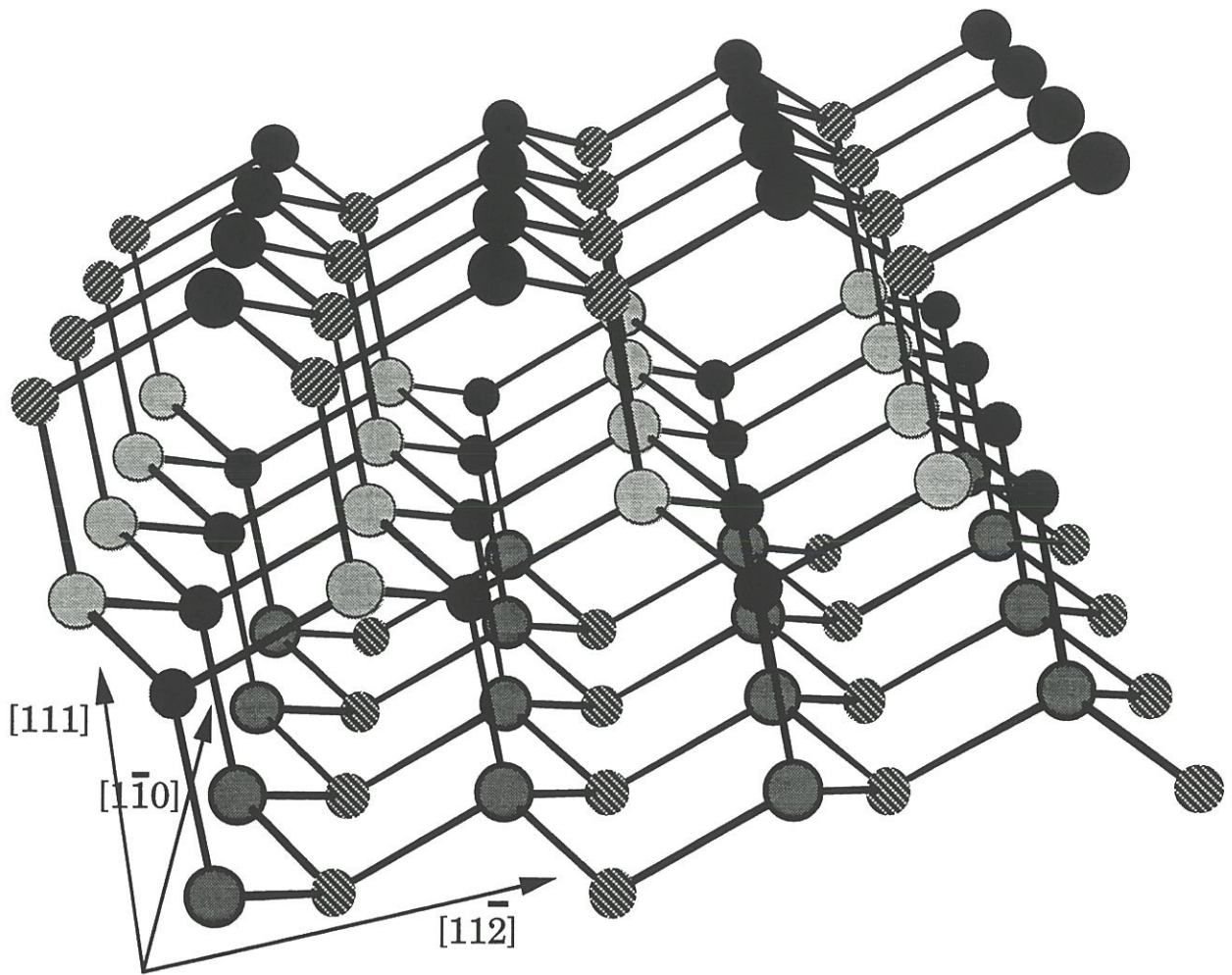
Suivant le diagramme de phase du système Si-C, les dépôts de SiC excédentaires en Si devraient être constitu es de phases s epar es, SiC st oechiom etrique et Si. Néanmoins, la croissance par CVD dans les conditions  tudi es ici, est un processus loin de l'équilibre global. Des calculs d'énergie totale devraient nous permettre de savoir s'il est énergétiquement favorable pour des atomes de Si en excès d'être localis es à l'intérieur ou à l'extérieur de nanocristaux de SiC, et de connaître la raison pour laquelle telle ou telle localisation est plus favorable.

II.5.1. Définition des nanocristaux modèles.

Dans cette étude, l'énergie totale est calculée pour différentes structures de nanocristaux modèles de taille $N_x M_x P$ (cf. fig. 22). Dans la mesure où la croissance de SiC dans la direction [111] est la plus fréquemment observée (sur un substrat dont la surface n'est pas orientée), nous avons choisi pour modèle des nanocristaux dont une des directions d'extension est [111]. La surface (111) choisie est celle comportant une liaison pendante parallèle à la direction [111] par atome de surface parce que ce type de surface est plus stable que la surface avec 3 liaisons pendantes par atome. Les calculs d'énergie totale sont effectu es sur la base d'une méthode semi-empirique [23,24] (cf. annexe AIV).

II.5.2. Diffusion de Si   la surface (111) par échange avec des premiers voisins.

Nous partons d'un nanocristal id el dont la st oechiom etrie est définie par le rapport atomique Si/C et de taille $N_x M_x P$ donnée. Les effets des relaxations et reconstructions de surface sont n eglig es, et les distances interatomiques sont suppos es identiques. Les atomes Si excédentaires se trouvent sur des sites



exemple: nanocrystal 4x4x6

[110] [112] [111]

● 1ère couche

● 2ème

● 3ème

● 4ème

● 5ème

● 6ème

Fig. 22. Nanocrystal modèle $N \times M \times P$.

cristallographiques d'atomes de C et sont repartis de façon la plus homogène possible dans les couches atomiques (111). La distance interatomique d'équilibre est tout d'abord déterminée à l'aide de calculs d'énergie totale. Cette distance reste fixée pendant la procédure décrite ci-dessous. La figure 23 montre pour différents nanocristaux ainsi que pour le volume (monocristal infini), l'accroissement de la distance interatomique d'équilibre avec la teneur atomique en Si (%) dans le cristal. La distance interatomique d'équilibre augmente quand la taille ($N*M*P$) diminue. Cela est dû à la prise en compte du phénomène de métallisation, c'est à dire à l'interaction entre orbitales liantes et antiliantes de liaisons différentes [23,24].

L'énergie totale d'un nanocristal de taille et de composition fixées (dont la distance interatomique d'équilibre correspondante est donnée à la fig. 23) est calculée en négligeant la métallisation afin de gagner en temps de calcul. Dans ce nanocristal, un atome de Si et un atome de C voisin sont choisis au hasard. Les positions de ces deux atomes sont échangées et l'énergie totale de la nouvelle structure calculée. Si l'énergie n'est pas abaissée de plus de 1eV par rapport à celle de l'ancienne structure, l'échange des deux atomes est annulé, sinon il est maintenu. D'autres échanges similaires d'atomes sont effectués jusqu'à ce qu'il n'y en ait plus qui conduise à un gain d'énergie d'au moins 1eV. Cette valeur minimum est choisie afin d'éviter que des échanges ne se produisent uniquement du fait des approximations.

Les calculs ont montré que le résultat général de telles simulations est la diffusion d'atomes de Si à la surface C (111) du nanocristal (des exemples sont donnés à la fig. 24). Dans ce qui suit, nous ne considérons donc que des nanocristaux dont la surface (111) sur laquelle la croissance se déroule, est une couche Si.

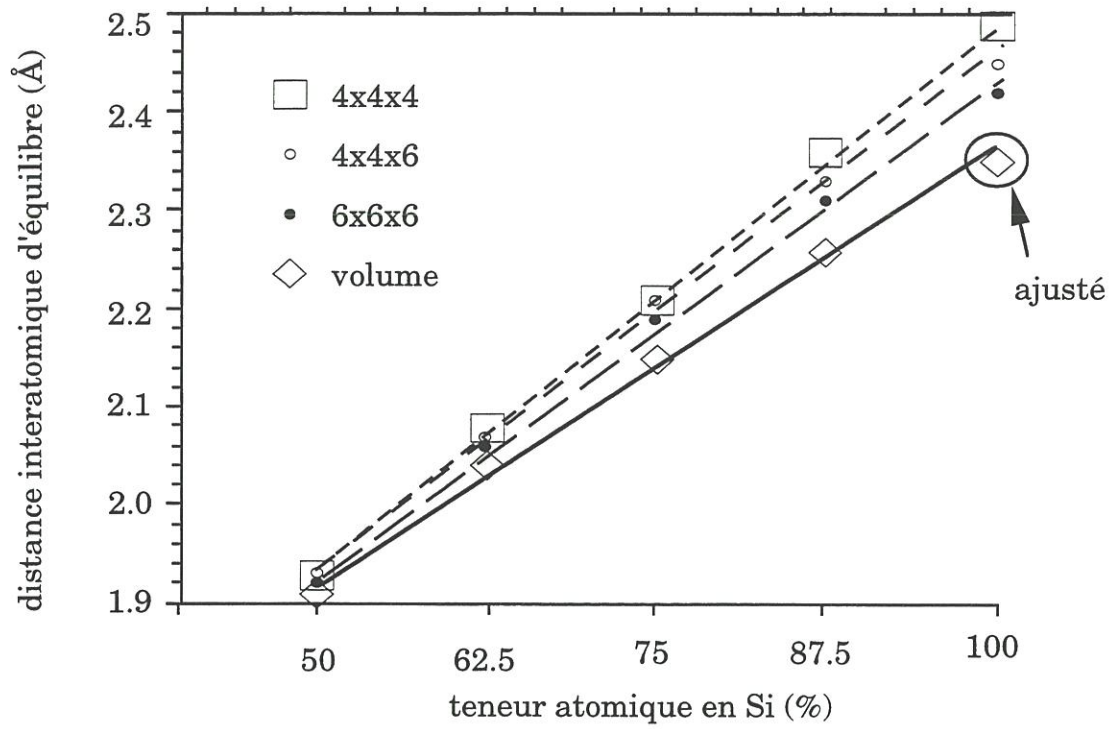
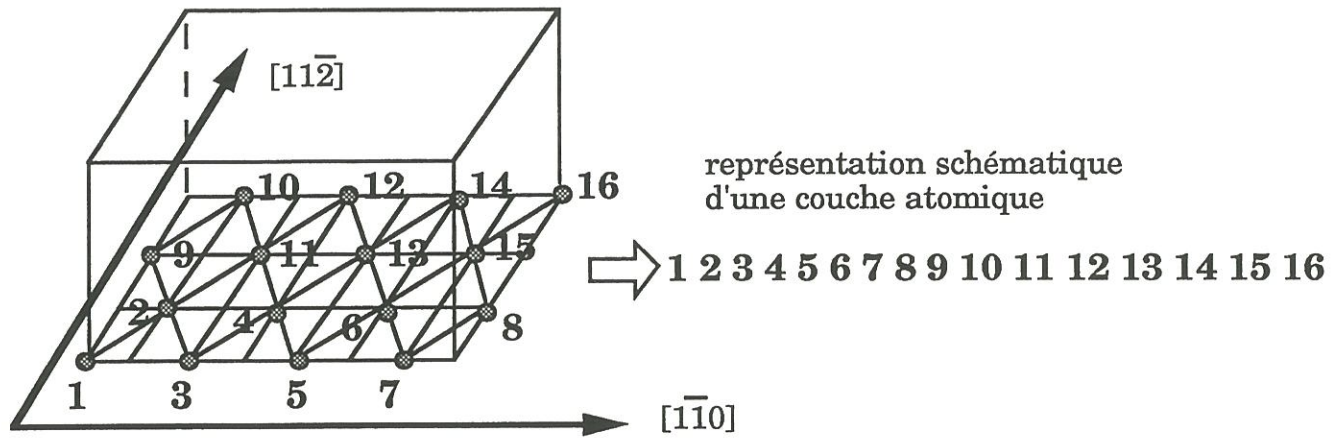
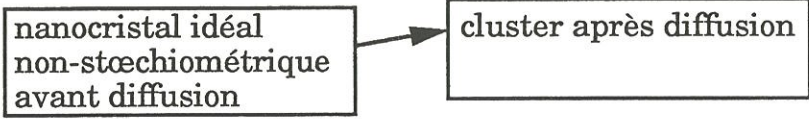
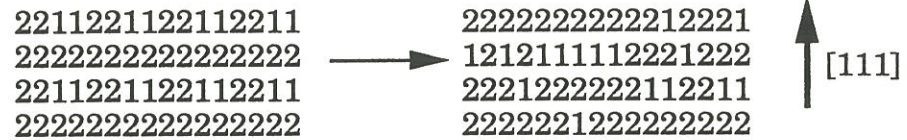
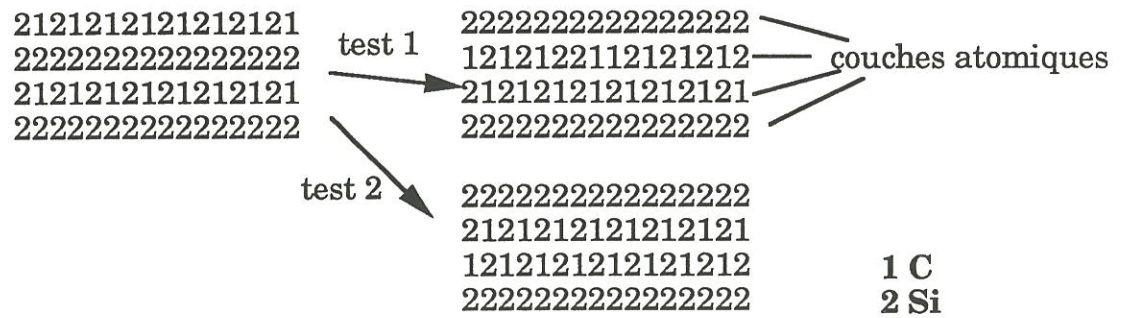


Fig. 23. Distance interatomique d'équilibre dans des nanocristaux SiC en fonction de la stœchiométrie.



Si_3C_1 : nanocristal 4x4x4



Si_3C_1 : nanocristal 6x4x4

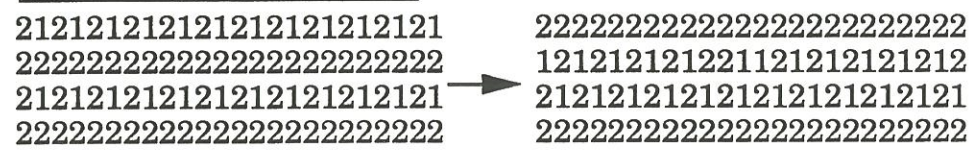
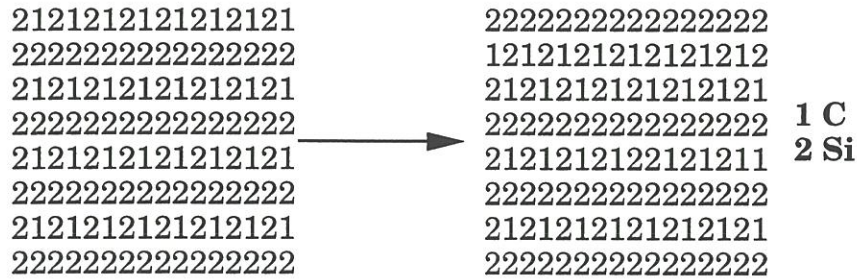
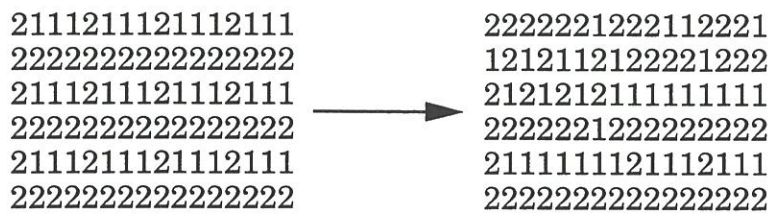


Fig. 24. Diffusion dans des nanocristaux SiC par échanges de voisins associés à un gain d'énergie d'au moins 1eV.

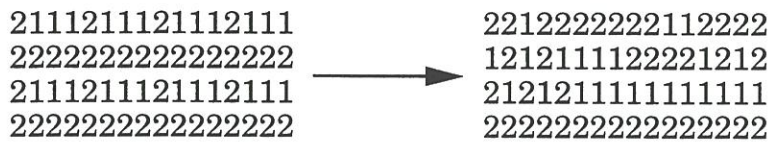
Si₃C₁ : nanocrystal 4x4x8



Si₅C₃ : nanocrystal 4x4x6



Si₅C₃ : nanocrystal 4x4x4



Si₇C₁ : nanocrystal 4x4x4

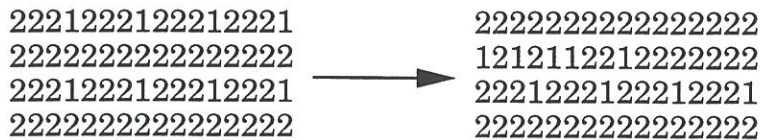


Fig. 24 (suite et fin).

II.5.3. Répartition des atomes de Si excédentaires dans la deuxième couche.

Nous imaginons un nanocristal en cours de croissance. Nous déposons alors deux couches atomiques sur la surface (111) du nanocristal en consommant tous les atomes d'un ensemble {Si,Si,Si,...,C,C,...} d'une stœchiométrie Si/C donnée (>1). Selon le résultat exposé en II.5.2, la nouvelle (comme l'ancienne) couche de surface sera une couche de Si. La nouvelle 2ème couche (juste en-dessous de la couche de surface) contient l'excès de silicium et l'ensemble des atomes de C. Il y a différentes façons d'arranger les atomes de Si excédentaires dans cette 2ème couche. De telles structures se distinguent essentiellement par le nombre de liaisons pendantes sur ces atomes (cf. fig. 22). L'énergie totale d'un nanocristal idéal a été calculée pour plusieurs de ces structures (la métallisation ayant été prise en compte). La figure 25 représente la dépendance de l'énergie totale avec le nombre de liaisons pendantes sur des atomes de Si de la 2ème couche pour un nanocristal de stœchiométrie Si/C=3/1 et de taille 4x4x6. L'énergie de recouvrement a été également calculée (l'énergie de recouvrement est la part de l'énergie totale liée au fait que l'intégrale de recouvrement de deux orbitales formant une liaison entre elles n'est pas égale à zéro). Deux arrangements différents des atomes de Si excédentaires peuvent avoir le même nombre de liaisons pendantes sur des atomes de Si de la 2ème couche. Les calculs montrent qu'ils correspondent assez bien à la même énergie totale (cf. fig. 25).

Au vu de la figure 25, nous pouvons constater que :

- i) l'énergie totale diminue linéairement avec un nombre croissant de liaisons pendantes sur des atomes de Si de la 2ème couche et un nombre décroissant de liaisons pendantes sur des atomes de C de la 2ème couche,
- ii) le gain en énergie de recouvrement est sensiblement égal au gain en énergie totale.

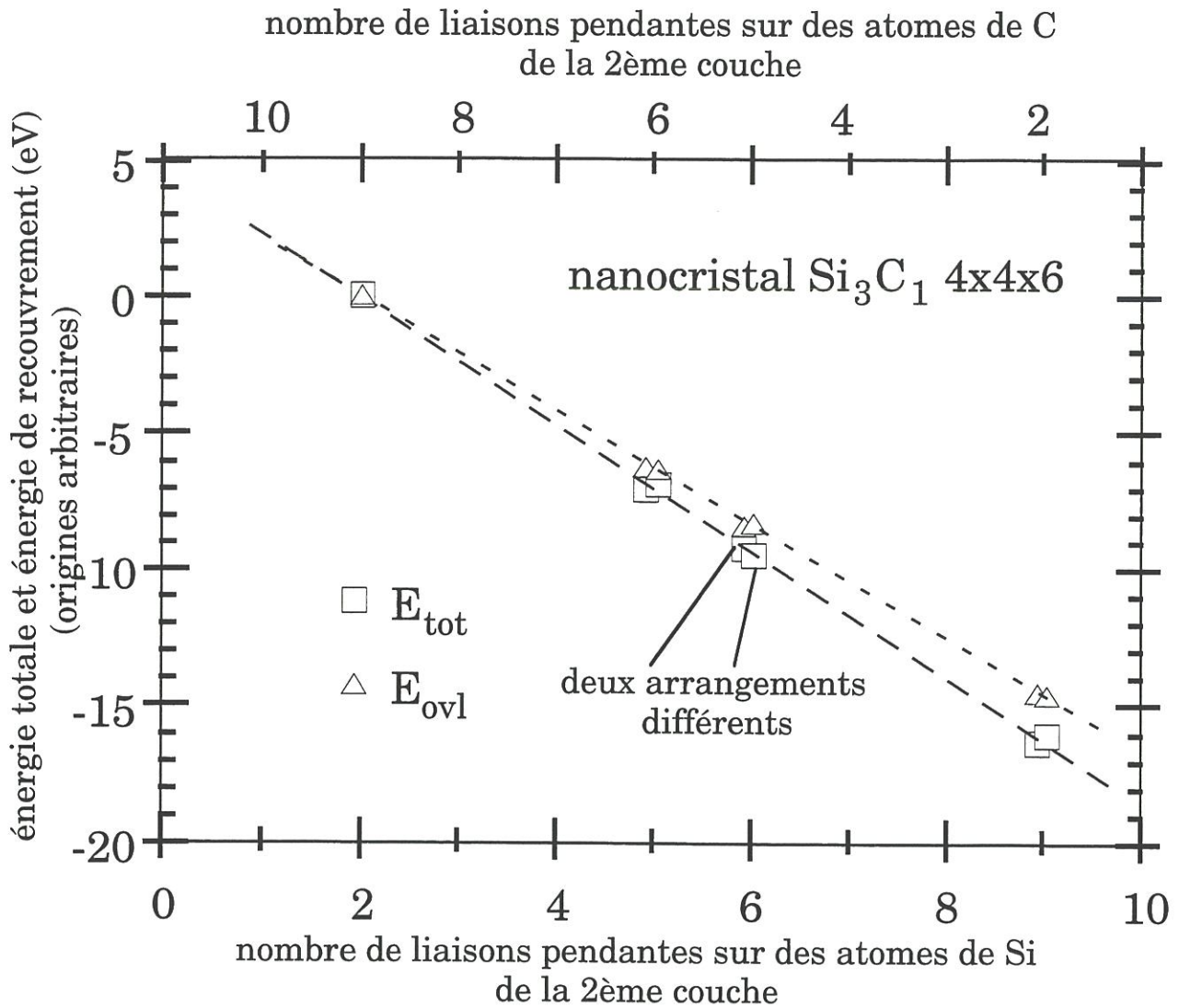


Fig. 25. Dépendance de l'énergie totale et de l'énergie de recouvrement, avec le nombre de liaisons pendantes sur des atomes de Si de la 2ème couche.

E_{tot} : énergie totale, E_{ovl} : énergie de recouvrement.

Des calculs analogues effectués pour d'autres stœchiométries et tailles N_xM_xP donnent le même résultat qualitatif. A chaque stœchiométrie et taille d'un nanocristal correspond une certaine pente de l'énergie totale (et une pente de l'énergie de recouvrement) (cf. fig. 25). Cette pente représente le gain d'énergie totale (ou d'énergie de recouvrement) par nouvelle liaison pendante sur un atome de Si suite à un échange des sites d'un atome de Si et d'un atome de C de la 2ème couche. Puisqu'à chaque stœchiométrie et taille d'un nanocristal correspond également une certaine distance interatomique d'équilibre (cf. fig. 23), nous pouvons tracer la dépendance du gain d'énergie mentionné avec la distance interatomique d'équilibre d'un nanocristal. La figure 26 montre que le gain d'énergie totale par liaison pendante sur un atome de Si de la 2ème couche est une *fonction* de la distance interatomique d'un nanocristal, i.e. est déterminé par cette dernière. La part de l'énergie totale qui en est responsable, est l'énergie de recouvrement. Plus la distance interatomique est faible, plus le gain d'énergie est important.

Les atomes de la 2ème couche du nanocristal n'ont, en plus des liaisons pendantes, que des liaisons avec des atomes de Si parce que la 1ère et la 3ème couche (nouvelle et l'ancienne couche de surface) ne contiennent que des atomes de Si. Si un échange de positions d'un atome de Si et d'un atome de C de la 2ème couche mène à ce que par exemple l'atome de C gagne une liaison pendante, i.e. perde une liaison avec un atome de Si (de la 1ère ou 3ème couche), alors l'atome de Si va perdre une liaison pendante et gagner une liaison avec un atome de Si (de la 1ère ou 3ème couche).

Le recouvrement de l'orbitale Si et de l'orbitale C qui ont formé une liaison avant l'échange est, à distance égale des deux atomes correspondants, plus faible que le recouvrement des deux orbitales de Si formant la nouvelle liaison. (En effet, un atome de Si est *plus gros* qu'un atome de C). L'échange des deux atomes

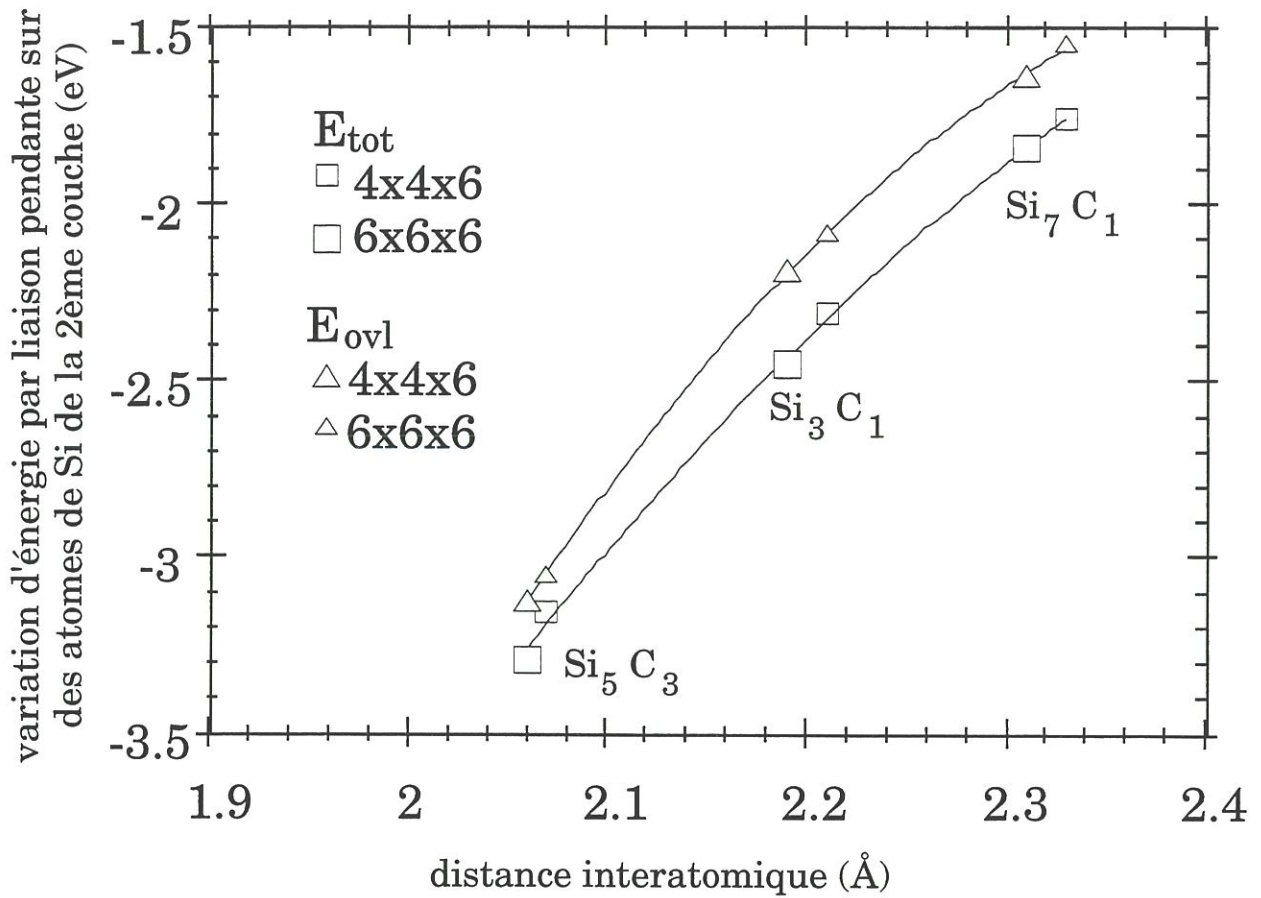


Fig. 26. Dépendance du gain d'énergie par liaison pendante sur des atomes de Si de la 2ème couche, avec la distance interatomique.

E_{tot} : énergie totale, E_{ovl} : énergie de recouvrement.

entraîne donc une augmentation de l'énergie de recouvrement. Cette augmentation est accentuée si la distance interatomique diminue.

En conclusion, nous constatons qu'un placement des atomes de Si excédentaires de la 2^{ème} couche aux surfaces latérales du nanocristal (surface $(11\bar{2})$ ou $(1\bar{1}0)$ - cf. fig. 22) - ce qui augmente le nombre de liaisons pendantes sur le silicium - est favorable à une baisse de l'énergie totale.

II.5.4. Corrélation entre taille des nanocristaux et composition Si/C du dépôt.

Comme nous avons vu aux paragraphes II.5.2 et II.5.3, les atomes de Si en excès se placent en surface des nanocristaux SiC. Le rapport surface/volume diminuant avec une augmentation de la taille du nanocristal, il existe donc une taille maximale pour laquelle *tous* les atomes de Si en excès dans un nanocristal de rapport Si/C donné, peuvent être localisés aux positions du nanocristal qui permettent d'avoir des liaisons pendantes. La dépendance de cette taille maximale avec la teneur atomique totale en C d'un nanocristal est calculée en annexe BIV.4 et reportée à la fig. 27. Sur cette figure sont également placés des points expérimentaux correspondant à des dépôts de SiC obtenus par CVD [9]. La taille des cristallites dans ces dépôts correspond à la taille maximale permettant à tous les atomes de Si en excès d'avoir des liaisons pendantes en périphérie des nanocristaux SiC. Cela semble raisonnable puisque la coalescence de deux cristaux de SiC stœchiométrique diminue l'énergie totale. Un dépôt de SiC excédentaire en Si serait donc constitué de cristallites de SiC entourés de Si qui inhiberait leur croissance. Dans un tel dépôt, l'excès de Si ne forme pas de cristaux. Des phénomènes de diffusion et de cristallisation de l'excès de Si, pourraient favoriser la formation de cristaux de SiC plus grands, soit pendant le dépôt par CVD, soit par coalescence ultérieure dans le matériau déposé. Loumagne et al. ont en effet observé dans des dépôts de SiC excédentaire en Si, des

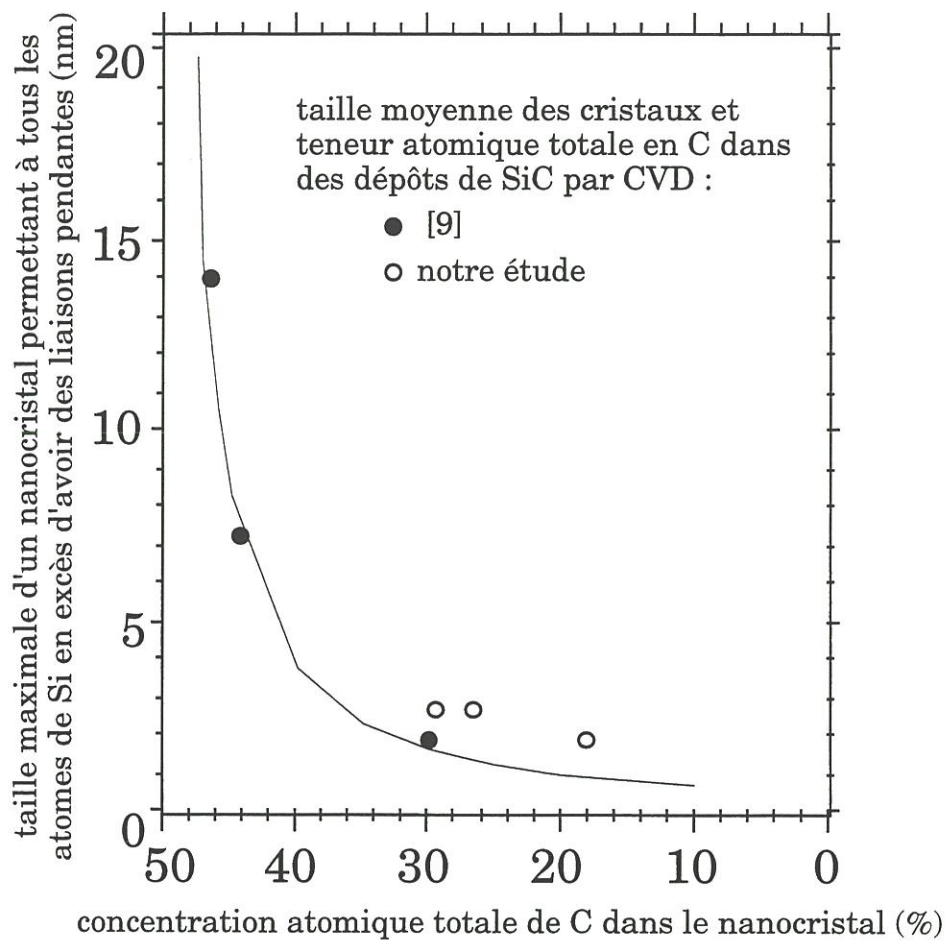


Fig. 27. Dépendance de la taille maximale d'un nanocristal de SiC permettant à tous les atomes de Si en excès d'avoir des liaisons pendantes, avec la concentration atomique totale de C.

cristaux de SiC *et* des cristaux de Si, de taille plus grande (3-6nm pour 21% atomique de carbone, estimé à l'aide d'une image de microscopie électronique en transmission (TEM) en haute résolution) que celle indiquée par la courbe théorique à la fig. 27 [1,19]. Ce résultat expérimental peut être attribué au processus de dépôt lui-même, mais également à la préparation de la lame mince pour l'observation de l'échantillon en TEM ou bien à l'observation en TEM elle-même (l'échantillon étant exposé à un faisceau d'électrons d'une énergie de 300keV). Une expérience similaire a été menée, dans le cadre de la présente étude, sur un substrat différent, i.e. une fibre Nicalon (cf. II.4.4) au lieu d'une pastille de SiC. Des dépôts de même composition Si/C ont été obtenus. Par contre, la taille des cristaux de SiC stœchiométrique était sensiblement plus faible et proche de la courbe théorique (cf. fig. 27), et une plus faible partie du Si en excès était cristallisé.

II.5.5. Conclusions.

Des calculs d'énergie totale ont permis de montrer que l'excès de Si dans des dépôts de SiC doit être localisé de préférence en périphérie des nanocristaux de SiC stœchiométrique. Cette répartition est liée à la plus grande taille d'un atome de Si par rapport à celle d'un atome de C.

Plusieurs expérimentations ont montré que la taille des cristallites de SiC stœchiométrique dans un dépôt excédentaire en Si correspond à la taille maximale qui permet aux atomes de Si en excès dans un nanocristal de SiC d'avoir des liaisons pendantes (i.e. d'être localisés à la surface du nanocristal). Le dépôt serait donc constitué de cristaux de SiC stœchiométrique entouré par les atomes de Si en excès, ces derniers inhibant la croissance de ces cristaux. Dans d'autres dépôts de SiC, au contraire, des cristaux de SiC *et* de Si ont été observés, de taille plus grande que la taille maximale prévue par le calcul. Dans ce cas, la

procédure de préparation des échantillons pour l'observation en TEM a pu perturber la microstructure initiale des dépôts.

Références.

- [1] F. Loumagne, "CVD du carbure de silicium à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurales.", Thèse de Doctorat, N°1044, Université Bordeaux I, Dec. 17th, 1993.
- [2] J.N. Burgess and T.J. Lewis, "Kinetics of the reduction of MTS by hydrogen", *Chemistry and Industry*, Jan. 1974, 76-77.
- [3] K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Harper and Row, Pub. Inc., 1987.
- [4] A. Josiek, "Nonstoichiometry and Nanocrystallization of Silicon-rich Silicon Carbide Deposited by Chemical Vapor Deposition", accepté pour publication dans *J. of Crystal Growth*, annexe BIV et paragraphe II.5 du présent mémoire.
- [5] D.E. Cagliostro and S.R. Riccitiello, "Comparison of the Pyrolysis Products of Dichlorodimethylsilane in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide on Silica in Hydrogen or Argon", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[10] (1994), 2721-2726.
- [6] T.H. Osterheld, M.D. Allendorf, "The Decomposition of Methyltrichlorosilane in Hydrogen and Helium.", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 363(1995), 27-32.
- [7] M.D. Allendorf, T.H. Osterheld and C.F. Melius, "The Decomposition of Methyltrichlorosilane : Studies in a High-Temperature Flow Reactor", Sandia Report, Sand94-8524-UC-361, Jan. 1994, à apparaître dans *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Gas-Phase and Surface Chemistry in Electronic Material Processing*.
- [8] S.V. Sotirchos and G.D. Pappasoulotis, "On the Homogeneous Chemistry of the Thermal Decomposition of Methyltrichlorosilane. Thermodynamic Analysis and Kinetic Modelling." *J. Electrochem. Soc.* 141(1994), 1599.
- [9] D. Lespiaux, "Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl", Thèse de Doctorat, N°766, Université Bordeaux I, May, 15th, 1992.
- [10] J.I. Steinfeld, J.S. Francisco and W.L. Hase, "Chemical Kinetics and Dynamics", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.

- [11] M.D. Allendorf and T.H. Osterheld, "Modeling the gas-phase chemistry of silicon carbide formation", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 363(1995), 39-44.
- [12] A. Josiek and F. Langlais, "Kinetics of CVD of Stoichiometric and Si-excess SiC in the System MTS/H₂ at Medium Decomposition of MTS", accepté pour publication dans *Advanced Materials / Chemical Vapor Deposition*, cf. annexe BII et paragraphe II.3 du présent mémoire.
- [13] F. Loumagne, F. Langlais and R. Naslain, "Kinetic laws of the chemical process in the CVD of SiC ceramics from CH₃SiCl₃/H₂ precursor", *Journal de Physique IV, Colloque C3, supplément au Journal de Physique II*, vol. 3 (août 1993) 527-533.
- [14] T.M. Besmann and M.L. Johnson, "Kinetics of the low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide", *Proc. Third Intl. Ceramic Materials and Components for Engines, Las Vegas NE, 1988*. Ed. by V.J. Tennery, American Ceramic Society, Westerville OH, (1989) 443-456.
- [15] A. Josiek and F. Langlais, "Residence-Time Dependent Kinetics of CVD Growth of SiC in the System MTS/H₂", accepté pour publication dans *J. of Crystal Growth*, cf. annexe BI et paragraphe II.2 du présent mémoire.
- [16] F. Langlais and C. Prébendé, "On the chemical process of CVD of SiC-based ceramics from the Si-C-H-Cl system", *Proc. 11th Intl. Conf. on CVD*, K.E. Spear & G.W. Gullen eds., The Electrochemical Soc., Pennington, (1990) 686-695.
- [17] F. Langlais, C. Prébendé, B. Tarride, R. Naslain, "On the kinetics of the CVD of Si from SiH₂SiCl₂/H₂ and SiC from CH₃SiCl₃/H₂ in a vertical tubular hot-wall reactor", *Journal de Physique, Colloque C5, supplément au Journal de Physique N°5*, vol. 50 (mai 1989) 93-103.
- [18] C. Prébendé, "Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes", Thèse de Doctorat, N°347, Université Bordeaux I, Sept. 12th, 1989.

- [19] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dorignac, J. Sevely, "Physicochemical properties of SiC-based ceramics deposited by low pressure chemical vapor deposition from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ ", *Thin Solid Films*, 254(1995) 75-82.
- [20] A. Josiek and F. Langlais, "A Study of the Transition between Growth of Stoichiometric and Silicon-excess Silicon Carbide by CVD in the System MTS/H_2 ", soumis à *Advanced Materials / Chemical Vapor Deposition*, cf. annexe BIII et paragraphe II.4 du présent mémoire.
- [21] Y.G. Roman, "Forced Flow Chemical Vapor Infiltration", Thèse de Doctorat, Technische Universiteit Eindhoven, 1994.
- [22] B.W. Sheldon, T.M. Besmann, K.L. More, T.S. Moss, "Epitaxial nucleation of polycrystalline silicon carbide during chemical vapor deposition", *J. Mater. Res.*, 8[5] (1993) 1086-1092.
- [23] J. Neugebauer, R. Enderlein, J. Roeseler, "Tight-Binding Calculations of Total Energies of Macroscopic Polar Electron-Core Systems", *Acta Physica Polonica*, A77(1990), 129-132.
- [24] J. Neugebauer, R. Enderlein, J. Roeseler, "Tight-Binding Calculations of Total Energies of Macroscopic Polar Electron-Core Systems : Application to II-VI Compounds", *J. Crystal Growth*, 101(1990), 332-336.
- [25] S. Motojima and M. Hasewaga, "Chemical vapour deposition of SiC layers from a gas mixture of $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{+H}_2\text{+Ar}$ ", *Thin Solid Films*, 186(1990), L39-L45.
- [26] J.J. Nickl, C. von Braunmühl, "Gasphasenabscheidung im System Silicium-Kohlenstoff", *J. Less-Common Metals*, 25(1971), 303-315.
- [27] K.F. Jensen, "Modelling of Chemical Vapor Deposition Reactors", *Proc. Ninth Int. Conf. on CVD 1984*, McD. Robinson et al., eds. (Pennington NJ: The Electrochemical Society 1984), p.3-20.

[28] M.D. Allendorf, T.H. Osterheld and C.F. Melius, "Unimolecular Decomposition of Methyltrichlorosilane : RRKM Calculations", Sandia Report, Sand93-8576-UC-401, Jan. 1994, and J. Phys. Chem. 98(1994), 6995.

III. Conclusions générales.

III. Conclusions générales.

Ce travail avait pour objet d'approfondir la connaissance du processus de CVD de céramiques base SiC à partir du système précurseur $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$. Il a porté sur la formation de dépôts de SiC stœchiométrique ou excédentaire en Si dans des conditions de décomposition incomplète du MTS.

Différentes régions cinétiques ont été mises en évidence (ces régions sont schématisées à la fig. 28) :

Le rôle du temps de séjour des gaz dans la zone chaude du réacteur a tout d'abord été examiné pour différentes températures dans des conditions de décomposition incomplète de MTS. Un domaine de température (région II sur la fig. 28) où la vitesse de dépôt, son ordre par rapport au débit total, et son énergie d'activation apparente, dépendent fortement de la température et du débit total, i.e. du temps de séjour, a été mis en évidence. Pour des températures plus faibles (région III) ou plus élevées (mais toujours pour une décomposition incomplète de MTS, région I), la vitesse de dépôt est indépendante du temps de séjour, et l'énergie d'activation apparente d'environ 200kJ/mol. Il a été montré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood peut expliquer le comportement de la vitesse de dépôt avec la température et le temps de séjour, dans le domaine de température intermédiaire et celui de plus haute température. Cette étude a permis de montrer que les espèces source responsables de la cinétique de dépôt dans la région II se trouvent parmi les espèces SiCl_2 , C_2H_2 et C_2H_4 . Les cinétiques expérimentales, en particulier la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour, devraient être confrontées à des calculs ou des données expérimentales concernant l'évolution de la phase gazeuse, afin d'identifier sans ambiguïté l'espèce (où les espèces) source responsable de la cinétique de dépôt. Pour le domaine basse température correspondant à un très faible degré de décomposition homogène de MTS (région

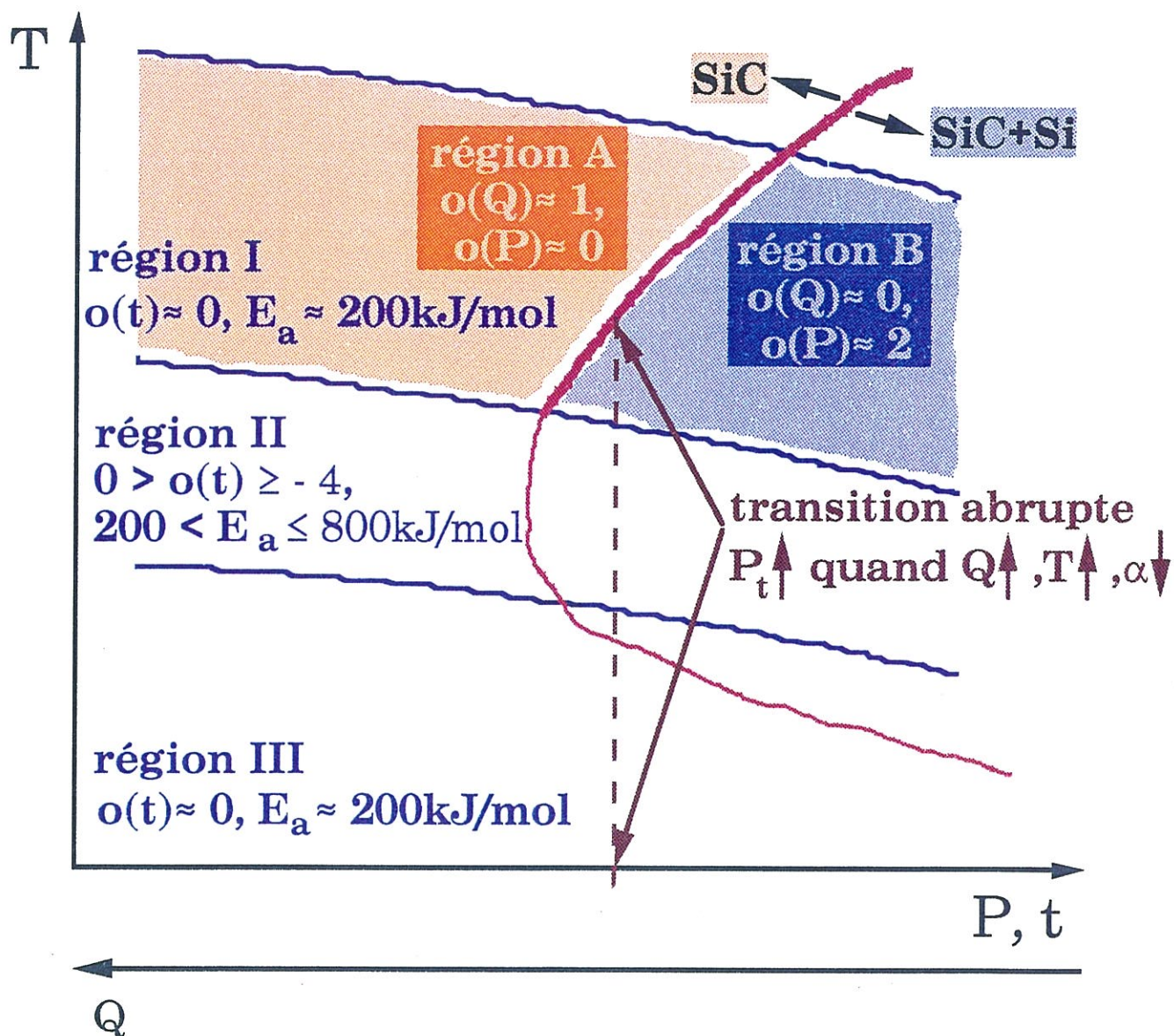


Fig. 28. Schéma général des régions cinétiques.
 Explications : cf. texte.

III), le mécanisme de dépôt pourrait comporter la décomposition hétérogène du MTS physisorbé à la surface.

La cinétique de dépôt en fonction de la pression totale a été étudiée de manière approfondie dans un domaine de températures plus élevées. Deux régions de cinétiques de dépôt différentes ont été mises en évidence : une région A à faible pression totale et une région B à pression totale plus élevée (cf. fig. 28). Dans la région A, la vitesse de dépôt dépend du débit total, mais est indépendante de la pression totale, et dans la région B, la situation inverse est observée. Dans les deux régions, l'énergie d'activation apparente est environ 200kJ/mol. La cinétique de la région A est inhabituelle puisqu'une dépendance de la vitesse de dépôt avec le débit total est généralement associée à la limitation de la cinétique de dépôt par des phénomènes de transport alors que l'énergie d'activation apparente est relativement élevée. La solution de ce problème passe par l'identification de l'espèce source effective (et donc par une meilleure connaissance de la phase gazeuse). Une possibilité d'approcher la question de la limitation de la cinétique de dépôt (par des réactions chimiques, des transferts de masse ou les deux) serait d'effectuer des expériences cinétiques pour différents diamètres du tube de réaction. Cela permettrait de faire varier le débit total sans modifier la vitesse des gaz ni les autres paramètres expérimentaux.

Dans les conditions de la région A, le dépôt de SiC est proche de la stoechiométrie et microcristallisé, tandis que dans celles de B, il est nanocristallisé et contient un fort excès de Si. La transition entre les deux régions est abrupte, et intervient pour une pression totale P_t qui augmente avec le débit total et la température, et diminue avec une augmentation du rapport α . La transition entre A et B s'accompagne par ailleurs d'une "inhibition" du processus de dépôt.

La variation de la vitesse de dépôt avec le temps quand un des paramètres Q, T, P est rapidement modifié, a ensuite été mesurée. La vitesse de dépôt atteint rapidement une nouvelle valeur stationnaire après le changement du paramètre, sauf dans le cas où ce changement mène à une transition de la région cinétique B vers la région A. Dans ce cas, la vitesse de dépôt passe par une phase transitoire. D'autre part, elle augmente après le changement du paramètre avant d'atteindre une valeur stationnaire. L'hypothèse qu'une amélioration de la cristallisation de surface inhibe le dépôt d'un excès de Si, et réciproquement, permet d'expliquer les observations expérimentales. Il a été confirmé que la nature de la surface du substrat peut avoir une influence considérable sur le processus de croissance (cinétique et microstructure de dépôt). Une étude par TEM a montré que même avec des conditions (Q, P, T, α) fixées, au stade initial de dépôt, un excès de Si plus important qu'en régime stationnaire peut être obtenu tant que l'état de cristallisation n'est pas suffisant. Dans ce cas, le régime stationnaire avec une meilleure cristallisation est plus rapidement atteint, pour des conditions (Q, P, T, α) qui correspondent à la région A, mais sont plus loin de la transition entre les régions A et B.

Une dernière étude est consacrée à la question de la localisation de l'excès de Si dans les dépôts de SiC excédentaire en Si. Des calculs d'énergie totale ont permis de montrer que l'excès de Si dans des dépôts de SiC doit être localisé de préférence en périphérie des nanocristaux de SiC stœchiométrique. Cette répartition est liée à la plus grande taille d'un atome de Si par rapport à celle d'un atome de C. Plusieurs expérimentations ont montré que la taille des cristallites de SiC stœchiométrique dans un dépôt excédentaire en Si correspond à la taille maximale qui permet aux atomes de Si en excès dans un nanocristal de SiC d'avoir des liaisons pendantes (i.e. d'être localisés à la surface du nanocristal). Le dépôt serait donc constitué de cristaux de SiC stœchiométrique entouré par les

atomes de Si en excès, ces derniers inhibant la croissance de ces cristaux. Dans d'autres dépôts de SiC, au contraire, des cristaux de SiC *et* de Si ont été observés, de taille plus grande que la taille maximale prévue par le calcul. Dans ce cas, la procédure de préparation des échantillons pour l'observation en TEM a pu perturber la microstructure initiale des dépôts.

Les expériences cinétiques ont montré qu'il est possible d'acquérir une vision générale de la cinétique de dépôt de SiC malgré la diversité des résultats. Pour cela, il a été nécessaire d'effectuer des mesures avec des valeurs successives de paramètres expérimentaux suffisamment rapprochées. L'étude a révélé que la cinétique de dépôt est fortement liée i) au degré de décomposition de MTS, et plus généralement à l'avancement des réactions homogènes, et ii) à la nature du dépôt (SiC ou SiC+Si). L'interprétation des "lois" cinétiques reste souvent difficile à cause, en particulier, de la méconnaissance de la phase gazeuse et donc de l'espèce source effective. L'étude approfondie de la décomposition du MTS dans l'hydrogène, dont le mécanisme n'a pas encore été éclairci, et la détermination incontestée de la vitesse de cette décomposition en fonction de divers paramètres, devrait être le premier pas vers une meilleure compréhension des "lois" cinétiques établies.

La présence *spontanée* d'un fort excès de Si au stade initial de croissance de SiC par CVD semble être un phénomène plus général, et pourrait susciter un certain intérêt par exemple pour l'élaboration d'interphases dans des composites, puisque l'excès de Si peut modifier notablement les propriétés de la couche déposée.

Annexe A.

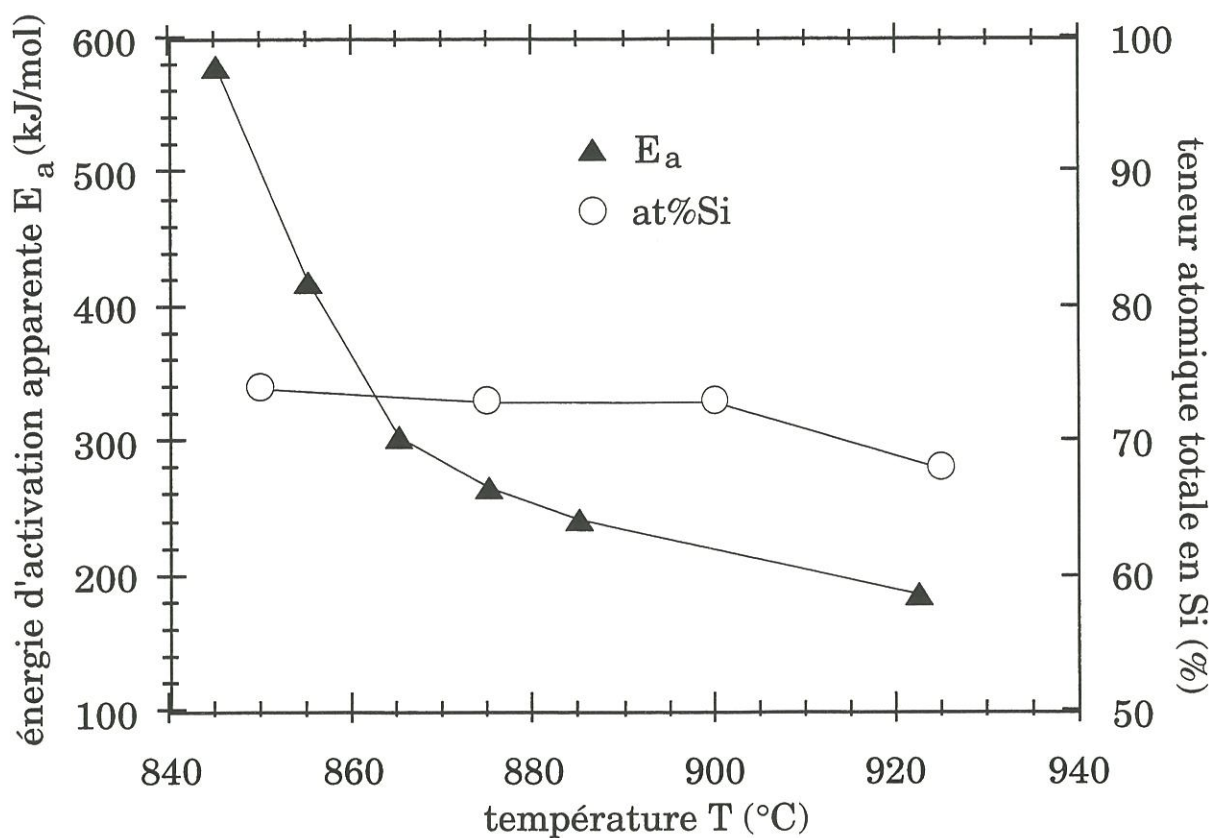
AI. CVD de SiC excédentaire en Si : dépôts parallèles de SiC et de Si?	67
AII. Déduction de la relation (16) du paragraphe II.2.	71
AIII. Déduction de la relation (17) du paragraphe II.2.	74
AIV. Méthode de calcul d'énergie totale.	75

Annexe A.

AL CVD de SiC excédentaire en Si : dépôts parallèles de SiC et de Si ?

AI.1. Résultats expérimentaux.

Nous avons effectué des dépôts aux températures $T=925, 900, 875$ et 850°C , pour $P=10\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$ (pour ces paramètres cf. II.1.3). La teneur atomique totale en Si dans ces dépôts, déterminée à l'aide des énergies de plasmon (cf. paragraphe II.4.4), et l'énergie d'activation apparente E_a (que nous avons empruntée aux fig. 3b (II.2) et 10 (II.3)), sont représentées en fonction de la température T à la fig. A1. Le rapport atomique Si/C est, dans l'intervalle de température étudiée, pratiquement indépendante de T , surtout pour $850 \leq T \leq 900^{\circ}\text{C}$. Cela infirme la conclusion de Neuschütz et Salehomoum [1] suivant laquelle le dépôt de SiC excédentaire en Si est le résultat de deux processus parallèles (à savoir, le dépôt de SiC stœchiométrique et le dépôt de Si) avec deux énergies d'activation différentes. Selon Fedoseev et al. [2], la vitesse de dépôt de SiC est limitée par le dépôt de carbone, ce qui conduit également à deux énergies d'activation différentes (du processus hétérogène) dans le cas de deux dépôts parallèles de SiC stœchiométrique et de Si. Dans ce cas, avec les énergies d'activation de Neuschütz et Salehomoum, $E_{a\text{SiC}}=300\text{kJ/mol}$ et $E_{a\text{Si}}=160\text{kJ/mol}$ [1], le rapport atomique SiC/Si devrait augmenter de 1 pour $T=850^{\circ}\text{C}$, à environ 2 pour $T=900^{\circ}\text{C}$ ce qui est en désaccord avec le résultat de la fig. A1. La forte augmentation de l'énergie d'activation apparente E_a avec une diminution de T (fig. A1) indique que E_a contient des contributions de réactions homogènes (cf. II.2). Ces contributions devraient être différentes pour les espèces carbonées et siliciées. Le rapport Si/C devrait donc de nouveau dépendre de la température



**Fig. A1. Dépendance de l'énergie d'activation apparente E_a , et de la teneur atomique totale en Si, avec la température T .
 $P=10\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$.
 Les courbes sont les simples connections des points expérimentaux.**

dans le cas d'un dépôt parallèle de SiC stœchiométrique et de Si, à moins qu'il y ait compensation de différents facteurs, à savoir :

- i) l'énergie d'activation de la production d'espèces carbonées (réactions homogènes), l'énergie d'activation du processus hétérogène de dépôt de SiC stœchiométrique,
- ii) l'énergie d'activation de la production d'espèces siliciées (réactions homogènes), l'énergie d'activation du processus hétérogène de dépôt de Si;
- iii) l'amélioration de la cristallisation avec une augmentation de la température, ce qui inhibe le dépôt de l'excès de Si (cf. II.4).

Nous notons qu'une dépendance du rapport Si/C avec la température peut aussi être déduite des schémas réactionnels simples de dépôts parallèles de Si et C, tels que ($C_g + Si_s \rightarrow C_s$, $Si_g + Si_s \rightarrow Si_s$, $Si_g + C_s \rightarrow Si_s$), où les indices "g" désignent des espèces en phase gazeuse (siliciées ou carbonées), et "s", les sites de surface occupés d'espèces "non source" comme les radicaux Cl· (surtout pour Si_s) ou H· (surtout pour C_s).

Il faudrait peut être faire intervenir la structure atomique de la surface du matériau en cours de croissance pour expliquer le résultat de la fig. A1.

AI.2. Modèle de dépôt "non parallèle".

Imaginons une surface (111) de SiC (fig. A2a), sur laquelle un "germe" sous forme d'un "pont" (fig. A2b) a été déposé (la direction [111] est la plus fréquemment observée dans la CVD de SiC). A partir de ce pont, une bi-couche entière peut croître sur la surface initiale par ajout consécutif de "marches" constituées de *deux* atomes (fig. A2c). Une telle marche "s'appuie" sur un atome de la couche $\{\bar{1} \bar{1} \bar{1}\}$ (fig. A2c). Cet atome est un atome de Si ou un atome de C. Si une marche à deux atomes sur un atome "d'appui" de Si contenait de préférence deux atomes de Si, ce qui mènerait au dépôt d'un autre atome d'appui de Si (fig.

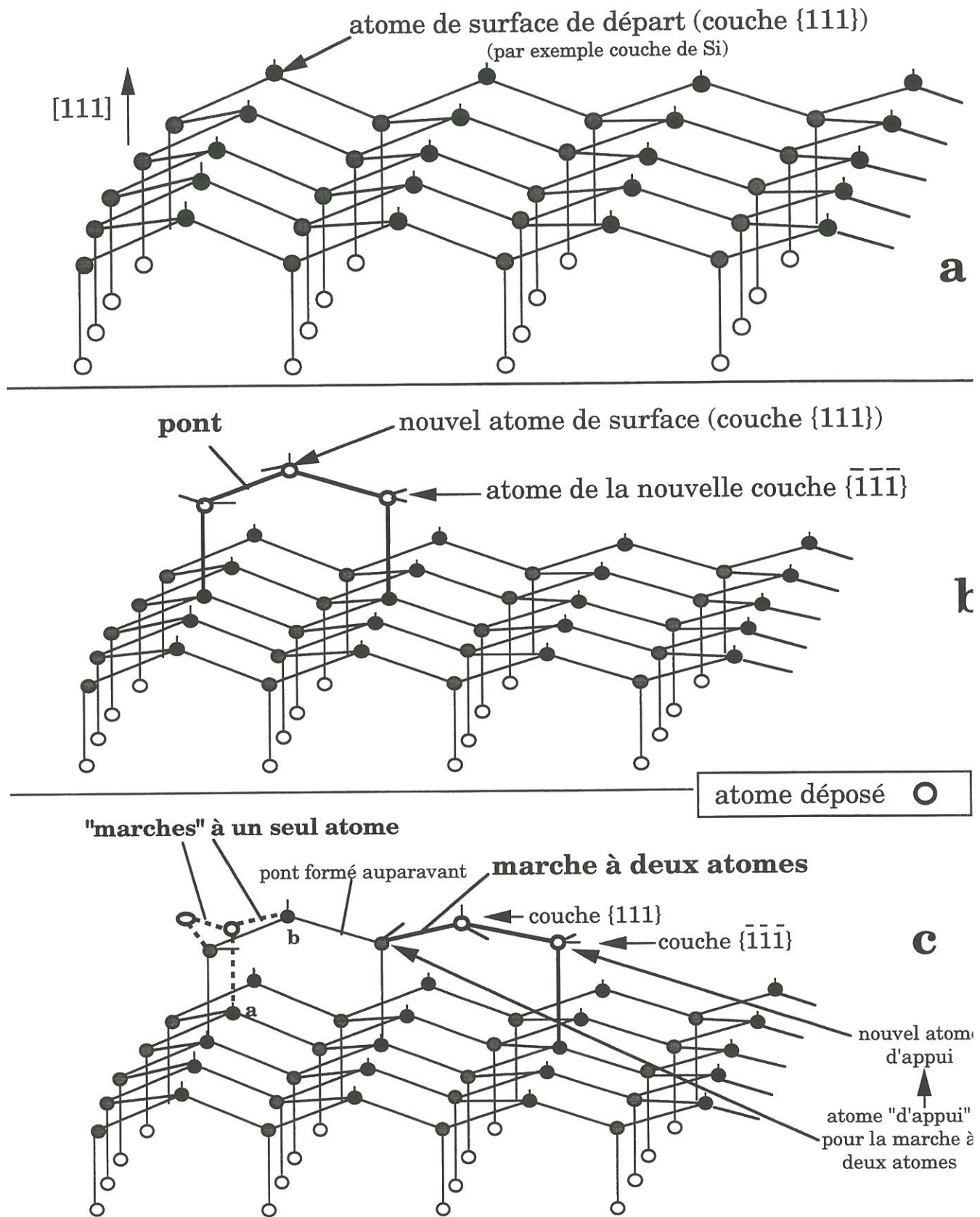


Fig. A2. Croissance d'une bi-couche sur une surface (111) par ajout de "marches" à un "pont".

A2c), toute une bi-couche de Si serait déposée, i.e. du silicium pur. Comme ce n'est généralement pas le cas, une marche à deux atomes s'appuyant sur un atome de Si contient alors au moins un atome de C. Cela signifie qu'avec chaque marche à deux atomes de Si formée, au moins un atome de C serait déposé, limitant ainsi la teneur atomique totale en Si dans la bi-couche déposée à 75% ce qui expliquerait le résultat de la fig. A1. Le dépôt d'un certain type de marches (par exemple des marches à deux atomes de Si ou de celles contenant au moins un atome de carbone), pourrait être limitant pour la croissance de la bi-couche. Ainsi l'expression de la vitesse de dépôt ne refléterait pas de manière apparente la composition Si/C du dépôt. Néanmoins, le mécanisme du dépôt de la bi-couche devrait être plus compliqué de par la topologie de la surface (111) (par exemple, différentes "marches" à un atome pourraient être formées - cf. fig. A2c). En outre, la détérioration de la cristallisation par le dépôt d'un excès de Si (cf. II.4) ne doit peut-être pas être négligée dans notre raisonnement.

AI.3. Conclusions.

Quelques dépôts de SiC excédentaire en Si ont été effectués. La teneur en Si dans ces dépôts ($\approx 75\%$ atomique) s'avère ne pas ou peu dépendre de la température dans les conditions étudiées. Cela ne semble pas être compatible avec un processus de dépôt parallèle de SiC et de Si (ou de Si et de C). Des mécanismes de croissance prenant en compte des processus à l'échelle atomique, indiquent la possibilité d'une limitation du dépôt de l'excès de Si pour des raisons topologiques, et pourraient donc expliquer le résultat expérimental.

Références.

- [1] D. Neuschütz and F. Salehomoum, "Kinetics of chemical vapor deposition of SiC between 750 and 850°C at 1bar total pressure", Mat. Res. Symp. Proc., 250(1992) 41-46.
- [2] D.V. Fedoseev, V.P. Dorokhovich, A.V. Lavrent'ev, O.I. Zadoroshnyi and I.G. Varshavskaya, "Cinétique de dépôt de cristaux de carbure de silicium" (en russe), Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 12(10), (1976) 1796.

AII. Dédution de la relation (16) du paragraphe II.2.

Nous allons montrer comment la relation (16) du paragraphe II.2 peut être déduite. A titre d'exemple, nous nous limitons au cas où le produit dans la relation (3) (II.2) contient deux facteurs θ_s représentant des taux d'adsorption d'espèces source sur *un* site de surface. Les autres cas peuvent être traités de manière similaire. La relation (3) (II.2) donne donc :

$$G \sim k_{\text{hét}} \prod_{s=1}^2 \theta_s \quad (\text{A1}),$$

où, à l'aide de l'équation (14) (II.2) :

$$\theta_s = \frac{1}{1 + A_s' t^{n_s - n_{is}}} \quad (s=1,2) \quad (\text{A2}).$$

A_s' est un facteur qui, comme $k_{\text{hét}}$, ne dépend pas du temps de séjour t .

A partir des relations (A1,A2), on obtient :

$$\frac{\partial \ln G}{\partial \ln t} = \sum_{s=1}^2 \frac{\partial \ln \theta_s}{\partial \ln t} \quad (\text{A3}),$$

$$\frac{\partial \ln \theta_s}{\partial \ln t} = -(n_s - n_{is}) \frac{A_s' t^{n_s - n_{is}}}{1 + A_s' t^{n_s - n_{is}}} \quad (\text{A4}).$$

Et ensuite avec (A3,A4) :

$$\frac{\partial^2 \ln G}{(\partial \ln t)^2} = \sum_{s=1}^2 \frac{\partial^2 \ln \theta_s}{(\partial \ln t)^2} \quad (\text{A5}),$$

$$\frac{\partial^2 \ln \theta_s}{(\partial \ln t)^2} = -(n_s - n_{is})^2 \frac{A_s' t^{n_s - n_{is}}}{(1 + A_s' t^{n_s - n_{is}})^2} \quad (\text{A6}).$$

Les relations (A4) et (A6) s'expriment plus simplement en vertu de l'équation (A2):

$$\frac{\partial \ln \theta_s}{\partial \ln t} = (n_s - n_{is}) (1 - \theta_s) \quad (\text{A7}),$$

$$\frac{\partial^2 \ln \theta_s}{(\partial \ln t)^2} = -(n_s - n_{is})^2 (1 - \theta_s) \theta_s \quad (\text{A8}).$$

A partir des relations (A3,A7) et (A4,A8), on a finalement :

$$\frac{\partial \ln G}{\partial \ln t} = \sum_{s=1}^2 (n_s - n_{is}) (1 - \theta_s) \quad (\text{A9}),$$

$$\frac{\partial^2 \ln G}{(\partial \ln t)^2} = - \sum_{s=1}^2 (n_s - n_{is})^2 (1 - \theta_s) \theta_s \quad (\text{A10}).$$

La moyenne quadratique d'un ensemble de nombres étant supérieure ou égale à la moyenne arithmétique de cet ensemble, l'inégalité suivante est valable :

$$\sqrt{\frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 (n_s - n_{is})^2 (1 - \theta_s)^2} \geq \frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 (n_s - n_{is}) (1 - \theta_s) \quad (\text{A11}).$$

Avec les relation (A9,A11) :

$$\sqrt{\frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 (n_s - n_{is})^2 (1 - \theta_s)^2} \geq \frac{1}{2} \frac{\partial \ln G}{\partial \ln t} \quad (\text{A12}),$$

d'où (supposé que $\partial \ln G / \partial \ln t \geq 0$ ce qui est le cas ici - cf. fig. 4b, II.2, $t \sim Q^{-1}$) :

$$\sum_{s=1}^2 (n_s - n_{is})^2 (1 - \theta_s) \geq \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln G}{\partial \ln t} \right)^2 + \sum_{s=1}^2 (n_s - n_{is})^2 (1 - \theta_s) \theta_s \quad (\text{A13}),$$

et avec l'équation (A10) :

$$\sum_{s=1}^2 (n_s - n_{is})^2 (1 - \theta_s) \geq \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln G}{\partial \ln t} \right)^2 - \frac{\partial^2 \ln G}{(\partial \ln t)^2} \quad (\text{A14}).$$

Nous posons que $n_1 - n_{i1}$ est la plus grande des deux valeurs $(n_s - n_{is})$ ($s=1,2$) (ou ces deux valeurs sont égales). Selon la relation (A9), $n_1 - n_{i1}$ est donc positif puisque nous avons ici $\partial \ln G / \partial \ln t > 0$ (cf. fig. 4b, II.2). Ainsi, nous obtenons à partir de l'inégalité (A14) :

$$(n_1 - n_{i1}) \sum_{s=1}^2 (n_s - n_{is}) (1 - \theta_s) \geq \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln G}{\partial \ln t} \right)^2 - \frac{\partial^2 \ln G}{(\partial \ln t)^2} \quad (\text{A15}),$$

d'où avec la relation (A9), car $\partial \ln G / \partial \ln t > 0$ (fig. 4b, II.2) :

$$n_1 - n_{i1} \geq \frac{1}{2} \frac{\partial \ln G}{\partial \ln t} - \frac{\frac{\partial^2 \ln G}{(\partial \ln t)^2}}{\frac{\partial \ln G}{\partial \ln t}} \quad (\text{A16}).$$

Puisque le temps de séjour t est inversement proportionnel au débit total Q si les autres paramètres expérimentaux sont fixés (cf. II.1.4), la relation (A16) donne enfin :

$$n_1 - n_{i1} \geq -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln G}{\partial \ln Q} + \frac{\frac{\partial^2 \ln G}{(\partial \ln Q)^2}}{\frac{\partial \ln G}{\partial \ln Q}} \quad (\text{A17}).$$

Pour les séries 2 et 3 de la fig. 4b du paragraphe II.2, une valeur moyenne $\frac{\partial^2 \ln G}{(\partial \ln Q)^2} \approx -3.7$ est obtenue, et à $Q=300 \text{ sccm}$ (i.e. au milieu des débits expérimentaux) : $\frac{\partial \ln G}{\partial \ln Q} \approx -1.8$. Avec la relation (A17), on déduit : $n_1 - n_{i1} > 2.9$, ce qui confirme la relation (16) du paragraphe II.2 (pour le cas $a=1$). Pour la série 1 de la fig. 4b (II.2), on obtient le même résultat de façon analogue.

AIII. Dédution de la relation (17) du paragraphe II.2.

Nous déduisons la relation (17) du paragraphe II.2 pour le cas où le radical $H\cdot$ est essentiellement consommé par la réaction de recombinaison de deux radicaux $H\cdot$. En négligeant des termes de production de $H\cdot$ (y compris celui de la décomposition de H_2) dont la contribution à n_{is} (cf. II.2) est de toute façon positive, la pression partielle de $H\cdot$, P_H , suit la loi :

$$\frac{dP_H}{dt} = -k_r P_H^2 \quad (A1).$$

En fait, la loi de disparition d'un radical par recombinaison peut être plus compliquée [1], mais dans ce cas, la relation (17) (II.2) peut également être démontrée. La solution de l'équation (A1) est :

$$P_H = \frac{1}{P_{0H}^{-1} + k_r t} \quad (A2),$$

où P_{0H} est la pression partielle de $H\cdot$ pour $t=0$.

L'équation (A2) donne :

$$\frac{\partial \ln P_H}{\partial \ln t} = -\frac{k_r t}{P_{0H}^{-1} + k_r t} \geq -1 \quad (A3).$$

Les contributions des réactions de production de $H\cdot$ à n_{is} étant positives, on obtient donc à l'aide de la relation (A3) la relation (17) du paragraphe II.2.

Référence.

[1] K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Harper and Row, Pub. Inc., 1987.

AIV. Méthode de calcul d'énergie totale.

Nous ne donnons ici qu'un aperçu très bref de la méthode de calcul.

En approximation adiabatique, l'énergie totale d'un solide à l'état fondamental (à la température zéro) est la somme de l'énergie des interactions électrostatiques "core-core" ("core" = noyau + électrons internes d'un atome) et de l'énergie des électrons périphériques :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{core-core}} + \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle \quad (\text{A1}),$$

où $|\Phi\rangle$ est l'état fondamental de l'ensemble des électrons périphériques et \hat{H}_e l'hamiltonien électronique correspondant. Ce dernier s'écrit de la manière suivante :

$$\hat{H}_e = \sum_i^{\text{occ}} \hat{A}_1^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{i \neq j} \hat{A}_2^{(i,j)} \quad (\text{A2}),$$

où i, j désignent les états que les électrons périphériques occupent, $\hat{A}_1^{(i)}$ est la somme de l'opérateur de l'énergie cinétique ($-\frac{\hbar}{2\pi m} \Delta_i$) de l'électron périphérique i et de son interaction avec le champ des "cores" immobiles, et $\hat{A}_2^{(i,j)}$ l'interaction des électrons périphériques i et j .

$\hat{A}_1^{(i)}$ et $\hat{A}_2^{(i,j)}$ étant des opérateurs relatifs à *un* et *deux* électrons, respectivement, \hat{H}_e peut être exprimé comme suit [1] :

$$\hat{H}_e = \sum_{\mu, \nu}^{\text{all}} \langle \mu | \hat{A}_1 | \nu \rangle a_{\mu}^+ a_{\nu} + \sum_{\mu, \nu, \eta, \tau}^{\text{all}} \langle \nu^{(1)} \tau^{(2)} | \hat{A}_2 | \mu^{(1)} \eta^{(2)} \rangle a_{\nu}^+ a_{\tau}^+ a_{\eta} a_{\mu} \quad (\text{A3}),$$

où les $|\mu\rangle$ ($|\nu\rangle, |\tau\rangle, |\eta\rangle$) forment une base orthogonale et normalisée de l'espace d'Hilbert relatif à *un* électron, les μ (ν, τ, η) étant des ensembles de nombre quantiques (le mot "all" indiquent que les sommes s'étendent sur *tous* les états relatifs à un électrons y compris ceux qui ne sont pas occupés). a_{μ}^+ et a_{μ} sont les opérateurs "up" et "down", respectivement, relatifs à l'état électronique $|\mu\rangle$: Ces opérateurs vérifient les règles $a_{\mu} |\mu\rangle = |0\rangle$, $a_{\mu}^+ |0\rangle = |\mu\rangle$ ($|0\rangle$ étant l'état du vide),

$a_\nu^+|\mu\rangle=|\nu\mu\rangle$ pour $\mu\neq\nu$ etc., ainsi que, les électrons étant des fermions : $a_\mu a_\nu + a_\nu a_\mu = 0$, $a_\mu^+ a_\nu^+ + a_\nu^+ a_\mu^+ = 0$ et $a_\mu a_\nu^+ + a_\nu^+ a_\mu = \delta_{\mu\nu}$ (=1 pour $\mu=\nu$ et 0 pour $\mu\neq\nu$) [1].

Pour calculer l'élément de matrice $\langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle$, i.e. l'énergie électronique (cf. équ. A1), à l'aide de la formule (A3), la forme non symétrisée de $|\Phi\rangle$ doit être utilisée [1], i.e. $|\Phi\rangle=|\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_n\rangle$ où les $|\varphi_i\rangle$ sont les états que les électrons périphériques occupent. En négligeant la corrélation entre les électrons périphériques, $|\Phi\rangle$ devient :

$$|\Phi\rangle=|\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle\dots|\varphi_n\rangle \quad (\text{A4}).$$

Les $|\varphi_i\rangle$ peuvent être choisis de façon à former une base orthogonale et normalisée du sous-espace d'Hilbert (relatif à un électrons) des états électroniques *occupés*. Ainsi, on obtient avec les équations (A3) et (A4), en tenant compte des règles pour les opérateurs "up" et "down" :

$$E_e = \langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle = \sum_{\mu,\nu}^{\text{all}} P_{\mu\nu}(\hat{A}_1)_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu,\eta,\tau}^{\text{all}} P_{\mu\nu}P_{\eta\tau} (\langle\nu\mu|\tau\eta\rangle - \langle\tau\mu|\nu\eta\rangle) \quad (\text{A5}),$$

\hat{P} étant l'opérateur statistique :

$$\hat{P} \stackrel{\text{occ}}{\text{d\`e f}} \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \quad (\text{A6}),$$

et :

$$\langle\nu\mu|\tau\eta\rangle \stackrel{\text{d\`e f}}{=} \langle\nu^{(1)}\tau^{(2)}|\hat{A}_2|\mu^{(1)}\eta^{(2)}\rangle \quad (\text{A7}).$$

La relation (A5) est une représentation particulière de l'équation Hartree-Fock [2]. Le deuxième terme de la deuxième somme dans (A5) représente l'interaction d'échange.

Si l'on suppose que deux états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_j\rangle$, $i\neq j$, qui se distinguent uniquement par le spin, sont soit tous les deux vides, soit tous les deux occupés par un électron périphérique, l'équation (A5) devient :

$$E_e = \langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle = \sum_{\mu,\nu}^{\text{all}'} P_{\mu\nu}(\hat{A}_1)_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu,\eta,\tau}^{\text{all}'} P_{\mu\nu}P_{\eta\tau} (\langle\nu\mu|\tau\eta\rangle - \frac{1}{2}\langle\tau\mu|\nu\eta\rangle) \quad (\text{A8}),$$

et

$$\hat{P} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} 2 \sum_i^{\text{occ}'} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| \quad (\text{A9}),$$

où, à la différence de (A5) et (A6), les $|\mu\rangle$ ($|\nu\rangle, |\tau\rangle, |\eta\rangle$) et $|\varphi_i\rangle$ ne contiennent plus le spin (de telle sorte que les sommes dans (A8) et (A9) s'étendent uniquement sur des fonctions d'onde différentes).

La méthode de calcul que nous avons utilisée, a été développée par Neugebauer et al. [3,4], et est basée sur les formules (A1), (A8) et (A9). On choisit comme base approximative de l'espace d'Hilbert (formée par les états $|\mu\rangle$), l'ensemble des orbitales atomiques $|s^A\rangle, |p_x^A\rangle, |p_y^A\rangle, |p_z^A\rangle$ des atomes **A** du solide considéré. On orthogonalise ces orbitales $|\mu\rangle = |s^A\rangle, |p_x^A\rangle, |p_y^A\rangle, |p_z^A\rangle$ jusqu'au premier ordre des intégrales de recouvrement $\langle s^A | s^B \rangle, \langle s^A | p_{x,y,z}^B \rangle$ ($A \neq B$) par la transformation :

$$|\mu'\rangle = |\mu\rangle - \frac{1}{2} \sum_{\nu(\neq\mu)}^{\text{all}'} |\nu\rangle \langle \nu | \mu \rangle \quad (\text{A10}).$$

L'opérateur statistique \hat{P} (équ. (A9)) ne dépend pas du choix de la base orthogonale et normalisée du sous-espace des états électroniques occupés. Il n'est donc pas nécessaire de déterminer les états *propres* occupés $|\varphi_i\rangle$, mais il suffit de construire une base quelconque (mais orthogonalisée et normalisée) du sous-espace formé par les $|\varphi_i\rangle$. Cela est fait par la procédure suivante : On part également des orbitales atomiques $|s^A\rangle, |p_x^A\rangle, |p_y^A\rangle, |p_z^A\rangle$. Pour chaque atome **A**, des orbitales hybrides, combinaisons linéaires des orbitales atomiques de cet atome, sont choisies de façon à être dirigées vers un atome voisin (ce qui ne peut pas toujours être réalisé exactement si l'on demande que les orbitales hybrides localisées sur le même atome sont orthogonales). Ensuite, pour chaque paire d'orbitales hybrides $\{|\mu\rangle, |\nu\rangle\}$ (ici en général des orbitales sp^3 ou proches) qui forment une liaison (à une orbitale hybride pendante, on peut associer une orbitale

hybride imaginaire qui se trouve très loin de la première), on obtient une orbitale liante et une orbitale antiliante associées aux vecteurs propres de la matrice $\begin{pmatrix} (\hat{H}_e)_{\mu\mu} & (\hat{H}_e)_{\mu\nu} \\ (\hat{H}_e)_{\nu\mu} & (\hat{H}_e)_{\nu\nu} \end{pmatrix}$. Finalement, les orbitales liantes et antiliantes sont transformées, à l'aide d'une théorie de perturbation de premier ordre, en orbitales liantes et antiliantes *découplées*. L'élément de matrice de l'hamiltonien et l'intégrale de recouvrement d'une orbitale liante découplée et d'une orbitale antiliante découplée sont égaux à zéro, à l'exception de termes de second ordre. Les orbitales liantes découplées forment le sous-espace des états électroniques occupés. Les coefficients qui relient les orbitales hybrides aux orbitales liantes et antiliantes, dépendent de l'opérateur \hat{H}_e , et ainsi (puisque \hat{H}_e contient l'interaction électron-électron - cf. (A2)) de ce sous-espace qui, en vertu de la construction décrite ci-dessus, dépend de ces coefficients. Ces derniers doivent donc être déterminés de façon auto-consistante.

A l'aide des coefficients mentionnés ci-dessus, on peut exprimer les éléments de matrice dans l'équation (A8) en fonction d'éléments de matrice et d'intégrales de recouvrement des orbitales atomiques $|s^A\rangle$, $|p_x^A\rangle$, $|p_y^A\rangle$, $|p_z^A\rangle$ dont les valeurs sont paramétrisées dans l'approximation des liaisons fortes [2,5].

Outre le choix des bases de l'espace d'Hilbert et du sous-espace des états électroniques occupés, d'autres approximations ont été appliquées à la formule (A8) dont les plus essentielles : uniquement les interactions jusqu'au premier voisin ont été considérées, et les intégrales $\langle \nu \mu | \tau \eta \rangle$ contenant trois ou quatre centres (i.e. trois ou quatre μ, ν, τ, η différents) ont été négligées.

Pour le calcul de l'énergie électrostatique $E_{\text{core-core}}$ (cf. (A1)), un potentiel de Coulomb modifié a été utilisé [5].

Références.

- [1] W. Nolting, "Viel-Teilchen-Theorie", Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen 1991.
- [2] W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids", Freeman and Co., San Francisco 1980.
- [3] J. Neugebauer, R. Enderlein, J. Roeseler, "Tight-Binding Calculations of Total Energies of Macroscopic Polar Electron-Core Systems", Acta Physica Polonica, A77(1990), 129-132.
- [4] J. Neugebauer, R. Enderlein, J. Roeseler, "Tight-Binding Calculations of Total Energies of Macroscopic Polar Electron-Core Systems : Application to II-VI Compounds", J. Crystal Growth, 101(1990), 332-336.
- [5] J.A. Majewski and P. Vogl, "Simple model for structural properties and crystal stability of *sp* -bonded solids", Phys. Rev., 35[18] (1987), 9666-9682.

Annexe B. Publications.

BI. Residence-Time Dependent Kinetics of CVD Growth of SiC in the System MTS/H₂.	80
BII. Kinetics of CVD of Stoichiometric and Si-Excess SiC in the System MTS/H₂ at Medium Decomposition of MTS.	95
BIII. A Study of the Transition between Growth of Stoichiometric and Silicon-excess Silicon Carbide by CVD in the System MTS/H₂.	109
BIV. Nonstoichiometry and Nanocrystallization of Silicon-rich Silicon Carbide Deposited by Chemical Vapor Deposition.	121

**BI. Residence-Time Dependent Kinetics of CVD
Growth of SiC in the System MTS/H₂.**

Annexe B. Publications.**Annexe B1.**

Accepté pour publication dans Journal of Crystal Growth :

Residence-Time Dependent Kinetics of CVD Growth of SiC in the System MTS/H₂.

A. Josiek and F. Langlais.

Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR47, CNRS-SEP-UBI),
Domaine Universitaire, 3, Allée De La Boétie, 33600 Pessac, France.

Abstract.

In most chemical vapor deposition (CVD) experiments in flow-reactors carried out until now, growth conditions were chosen which yield growth rates independent or linearly dependent on the total gas flow rate, so that the residence time (t) of the gases in the hot zone of the reactor should not play any role in the growth rate. We have performed CVD experiments in the system MTS/H₂, under conditions of low decomposition of MTS. We have found a region, where the growth rate and its derivatives depend strongly on the operating conditions, in particular, where the growth rate of SiC increases strongly with an increase of t . For lower or higher (but yet incomplete) decomposition of MTS, the growth rate become again independent of t , and its apparent energy of activation $\approx 200\text{kJ/mol}$.

1. Introduction.

The growth of silicon carbide (SiC) by chemical vapor deposition (CVD) is a widely studied field of research, silicon carbide being of some importance in advanced

mechanics and microelectronics. Considerable experimental efforts were done to investigate the dependence of the growth rate of SiC on the growth parameters, total pressure, temperature, gas mixture composition etc. In the methyltrichlorosilane (MTS)/H₂ system, a considerable variety of apparent energies of activation of the growth rate, has been measured and reported by now [1-14,25]. In all these papers but the work of Yoon and Desmaison who used Si(CH₃)₄ as source gas [15], no or little attention was paid to the role of the residence time of the gases in the hot zone of the reactor (shortly called "residence time"), which is inversely proportional to the total gaseous mass flow rate (shortly: "flow rate") in a reactor with laminar flow. In most studies, this problem was thought to be controlled by working under conditions where the growth rate does not depend on the flow rate or is directly proportional to it. Moreover, in many papers the reactor dimensions and the length of the reactive hot zone of the reactor, on which the residence time depends, are not reported. It has been experimentally established, however, that the decomposition of MTS is incomplete at least for moderate CVD temperatures, T<1200K [16,17], which means that gas phase kinetics, depending on the residence time, may be important for the growth rate. The importance of gas phase kinetics for residence times typically encountered in CVD has also been emphasized by Sotirchos and Papasouliotis [18,19]. The fact that the degree of decomposition of MTS, and so the residence time, have often been neglected could explain the difficulty of finding a model covering the whole diversity of experimental data. We have performed kinetic experiments under conditions where only a small part of MTS is decomposed during its flow through the hot zone of the reactor. Under such conditions, the residence time, and so the flow rate, are of crucial importance for the homogeneous production of reactive intermediate source species. We have measured the growth rate as a function of the total gas flow rate for different

temperatures, and determined the region where this function provides new informations.

2. Experimental.

We have used a hot-wall CVD reactor with a vertical cylindrical silica tube, inner diameter 3.4cm, as deposition chamber. Details on the apparatus are reported elsewhere [20,21]. The partial mass flow rate of MTS was controlled directly by a mass flowmeter.

Axial temperature profiles were measured in a hydrogen flow by means of a thermocouple placed inside the tube and moved vertically. In the range of investigation of the experimental parameters, the temperature profile depends only on the temperature of the susceptor. No radial temperature dependence has been detected. The axial profiles are shown in figure 1. The maximum temperature measured inside the tube is about 20-25K lower than the temperature of the susceptor. All the temperatures reported below are therefore equal to $T_{\text{susc}}-25\text{K}$. For our typical experimental conditions, $T=1100\text{K}$, $P=10\text{kPa}$, $\alpha=p_{\text{H}_2}/p_{\text{MTS}}=5$ where p_{H_2} and p_{MTS} are the initial partial H_2 and MTS pressures, total flow rate $Q=200\text{sccm}$, the flow is laminar and convective and the flow velocity about 15cm/s . We have estimated a Reynolds number ≈ 10 and a massic Peclet number ≈ 10 for low decomposition of MTS. Together with the temperature profiles (fig. 1), residence times of typically a few tenths of a second may be assessed.

The substrate was 0.1 cm thick circular graphite plate of 1cm diameter on which SiC was previously deposited by CVD. It was suspended with its center 2cm above the presumed center of the hot zone, the circular faces of the plate being parallel to the gas flow.

The growth rate G here is the mass gain measured by means of a microbalance per unit time and substrate area in the steady-state growth.

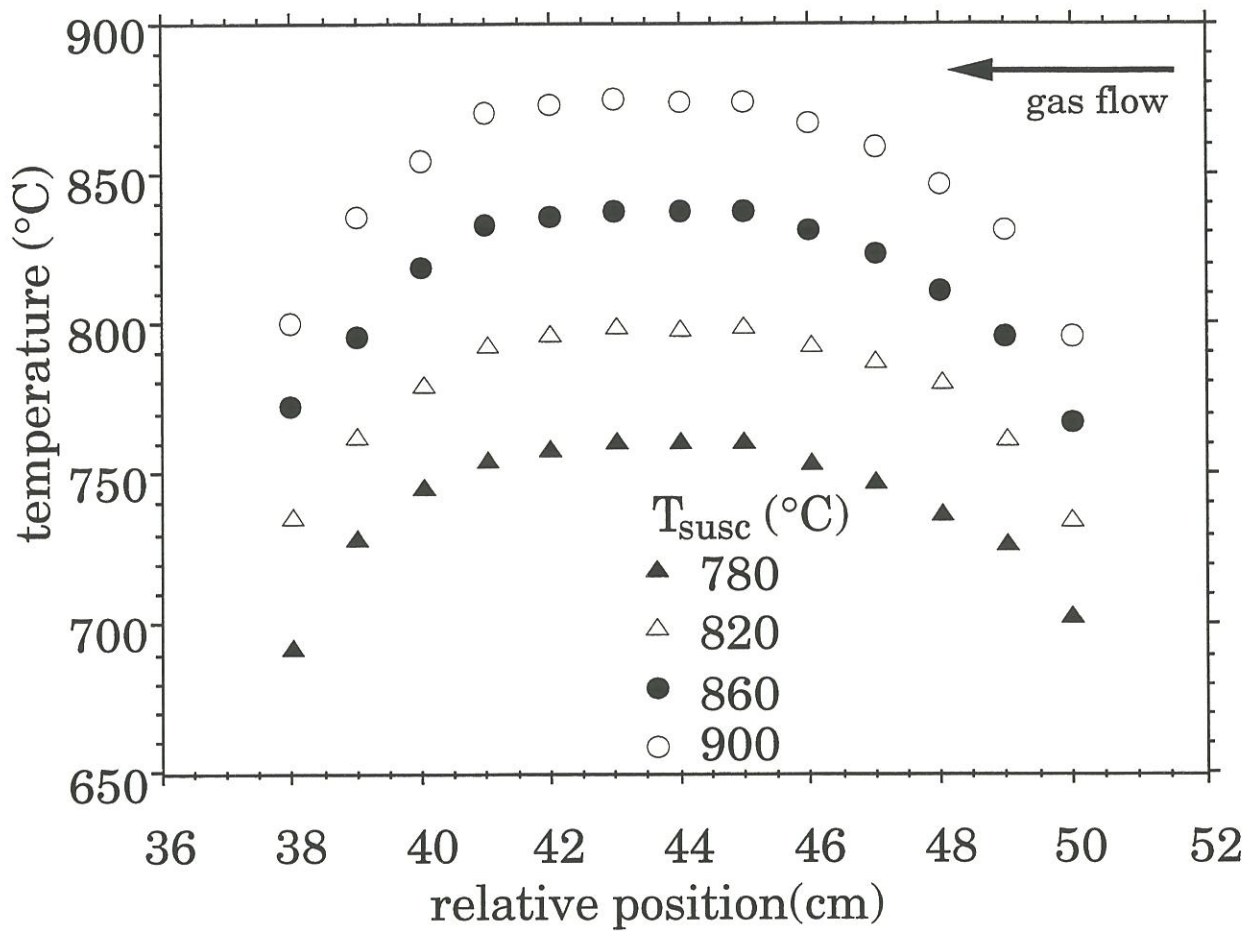


Fig. 1. Axial temperature profiles in a flow of pure hydrogen for different susceptor temperatures T_{susc} . $P=10\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$.

3. Kinetic experiments.

A mass spectroscopic study of the exhaust gases of our CVD reactor has shown that under the conditions $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, $Q=200\text{sccm}$ and $T=850^\circ\text{C}$, only a few percents of the MTS entering the reactor are decomposed, whereas the decomposition is practically complete for $T=1025^\circ\text{C}$ [17]. Fitting the experimental data of this study to a simple first-order power law for the decomposition of MTS, $dP_{\text{MTS}}/dt=-k_0P_{\text{MTS}}\exp[-E_d/(RT)]$, where P_{MTS} is the partial MTS pressure, and using the experimental energy of activation $E_d=336\text{kJ/mol}$ reported by Burgess et Lewis [16], yields a pre-exponential factor $k_0\approx 9\cdot 10^{14}\text{s}^{-1}$ (which is close to the value $7.6\cdot 10^{14}\text{s}^{-1}$ reported by these authors at 1atm pressure [16]). For $T\leq 850^\circ\text{C}$, $k_0\exp(-336\text{kJ/mol}/RT)t\ll 1$, the decomposition of MTS is just low enough for the residence time to possibly play an important role in the growth kinetics.

First, we measured the growth rate G for $Q=200, 250$ and 300sccm at temperatures varying from 725°C to 850°C (fig. 2a). The total pressure was $P=10\text{kPa}$, and $\alpha=5$. In figure 2a,b, we show the values and the apparent order of G with respect to the flow rate Q , i.e. $o_Q=\partial\ln G/\partial\ln Q$, as a function of temperature. In the low temperature region ($T=725^\circ\text{C}-800^\circ\text{C}$) o_Q is roughly zero, and the apparent activation energy of the growth rate varies from $E_a\approx 210$ to 225kJ/mol . For higher temperatures, o_Q decreases to reach its minimum value, -2 , at 825°C (fig. 2b). The experiments we carried out with the same reactor [17,24] have shown that for $T> 875^\circ\text{C}$, o_Q is zero or positive, and the growth rate is then independent of the residence time [24]. The apparent activation energy obtained in the domain $T=875-925^\circ\text{C}$ was about 200kJ/mol [14,17,24]. We performed several experiments to investigate the domain of low o_Q , that is for $T=805$ to 855°C (fig. 3a). It should be noted that the reproducibility of results in the temperature range corresponding to the sharp variation of o_Q depends on the SiC deposition on walls and on the related

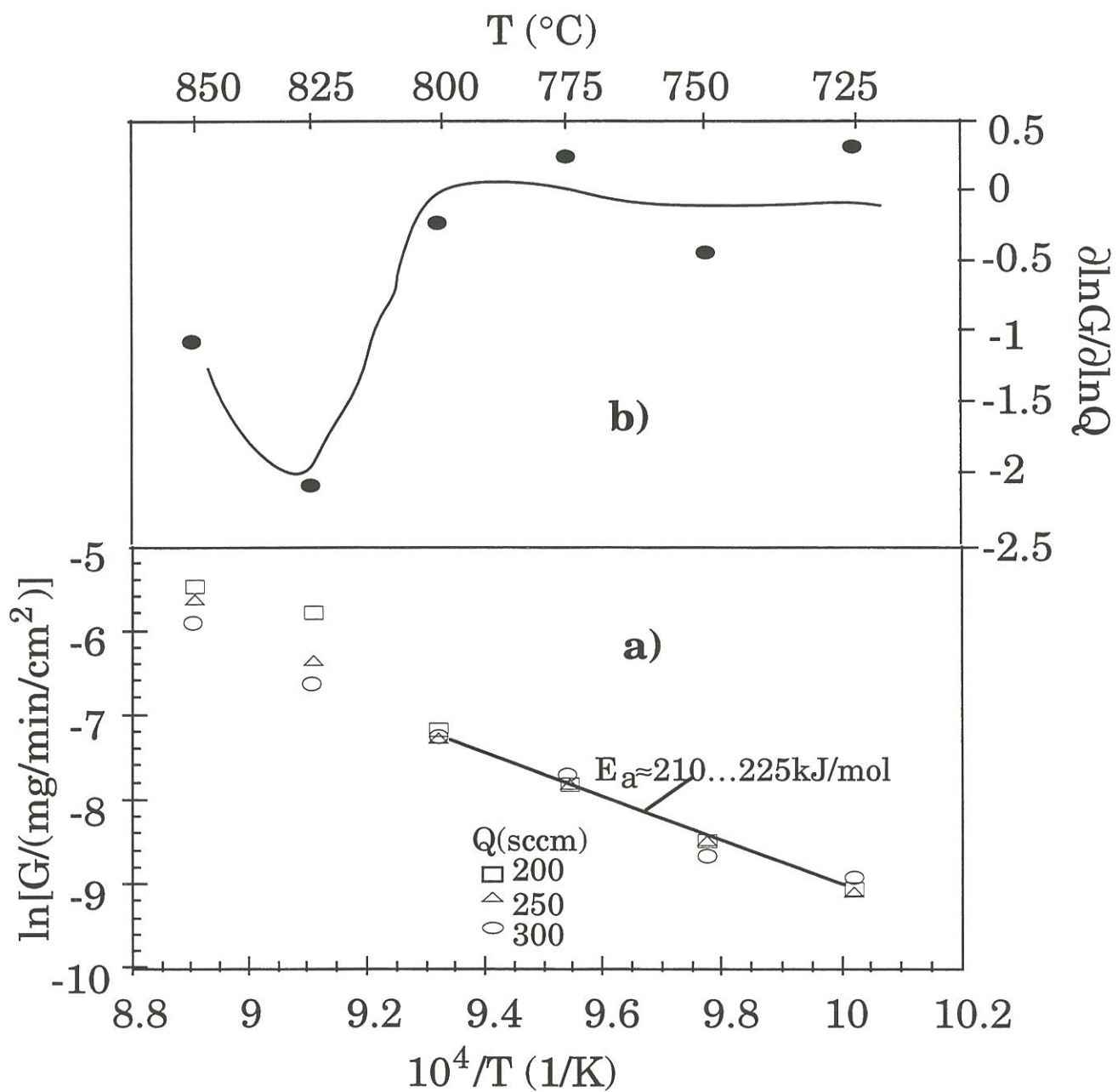


Fig. 2. Growth rate a) and order with respect to the total flow rate b) as a function of temperature. $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, substrate 2cm above the center of the hot zone. The solid line in b) is only to visualize the qualitative result.

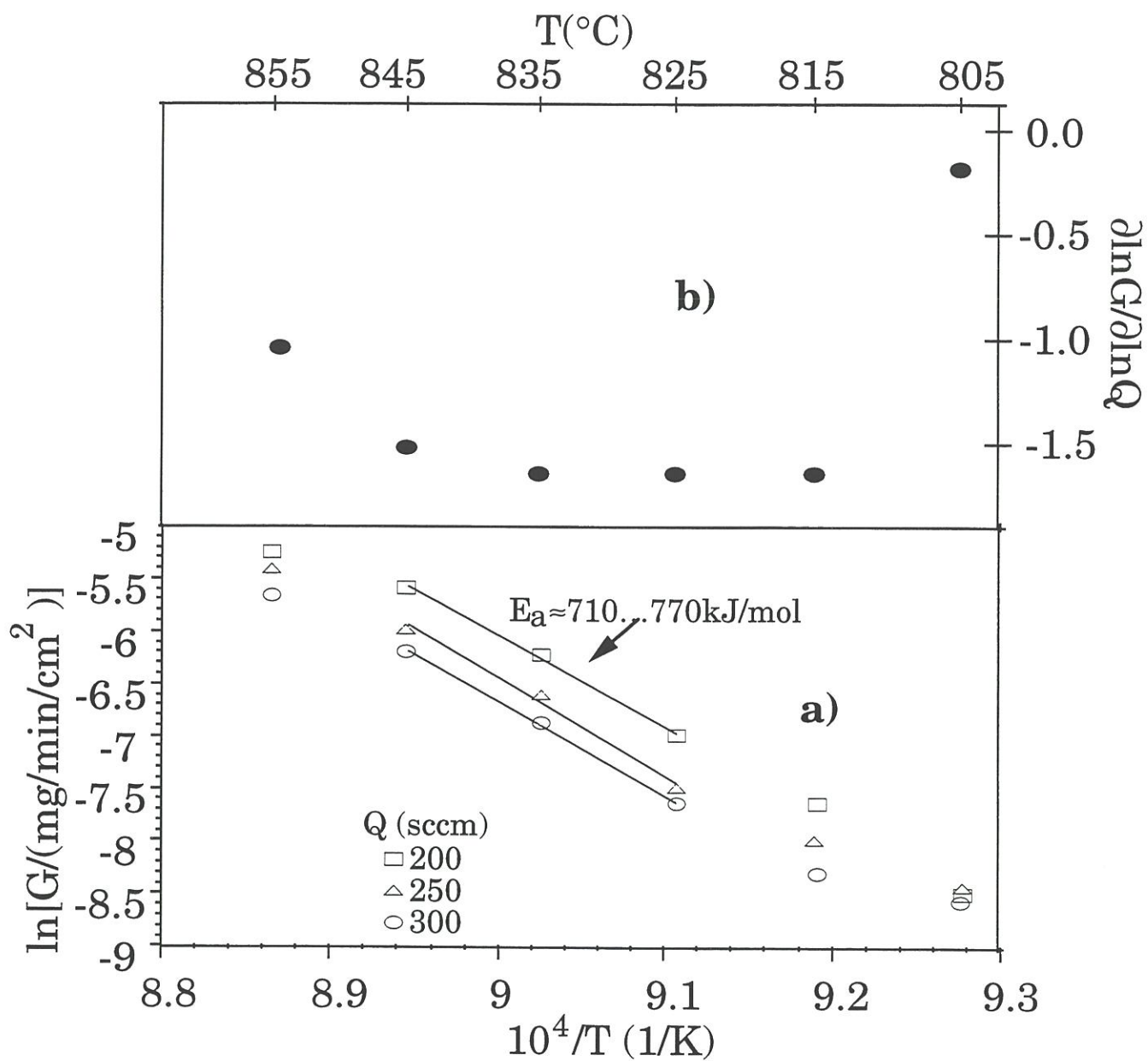


Fig. 3. Growth rate a) and order with respect to the total flow rate b) as a function of temperature. $P=10$ kPa, $\alpha=5$, substrate 2 cm above the center of the hot zone.

temperature variations at the substrate level [23]. All the essential features of the results reported here were verified in many reliable experiments (particularly, the behavior of o_Q was qualitatively reproducible). In fig. 3a, the o_Q value is lower than -1 inside the 805-855°C region and tends towards higher values at its borders. For $T=825$ to 845°C , an apparent energy of activation of 710-770kJ/mol is obtained (fig. 3b). These values are quite different from the 200-225kJ/mol values observed at higher or lower temperatures which indicates a specific kinetic behavior. The growth rate doubles when the flow is decreased from $Q=300$ to 200sccm or the temperature is increased from $T=825$ to 835°C . Thus, in this region, the highest variation of the growth rate versus flow rate than versus temperature led us to measure more precisely the growth rate G as a function of the total flow rate Q . At $T=835^\circ\text{C}$, this dependence of G and of o_Q on Q was particularly strong. In fig. 4a, the results of three runs are shown, P and α were as in the previous experiments. Hereby, the measurements of run 2 and 3 were done in the same experiment, increasing Q from 180sccm up to 420sccm (run 2), and then decreasing it down to 180sccm (run 3). This procedure makes it sure that the information we have drawn from the experimental function $G(Q)$ was reproducible. Fig. 4b shows o_Q as a function of $\ln Q$ for the three runs as deduced from the experimental points.

In order to complete the experimental investigations, we have measured the growth rate as a function of temperature, first for $T=815-895^\circ\text{C}$, $Q=240\text{sccm}$ (fig.5a), and then for $T=775-835^\circ\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$ (fig.6a) without modifying the P and α values. The figures 5b and 6b show the variations of the corresponding apparent energy of activation E_a as a function of $1/T$. In the latter of the two experiments, the substrate was placed at the presumed center of the hot zone, 2cm below the former position, in order to get a higher residence time and therefore a higher growth rate which facilitated the measurements. This resulted also in a shift of

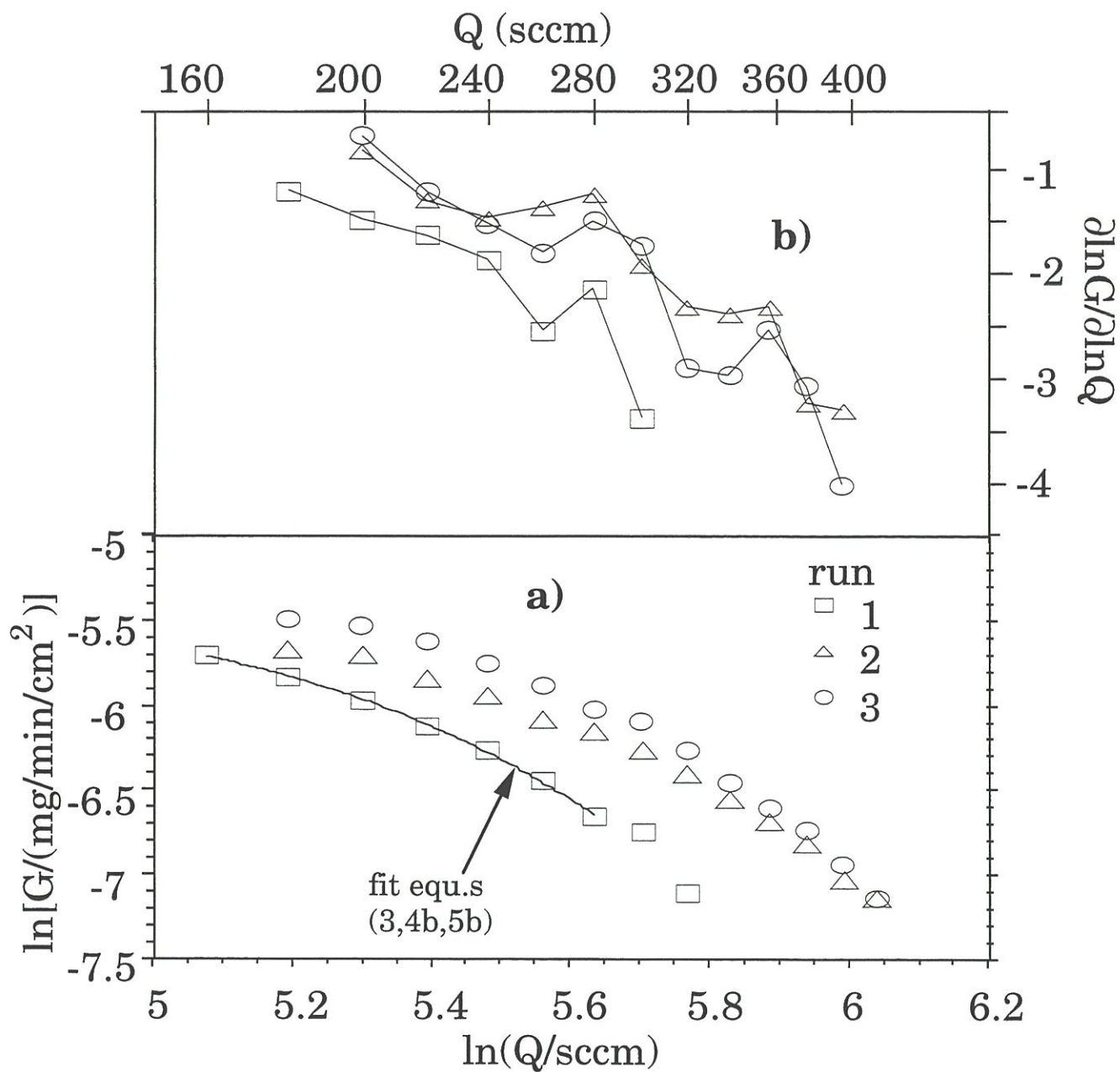


Fig. 4. Growth rate a) and order with respect to the total flow rate b) as a function of the total flow rate. $T=835^\circ\text{C}$, $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, substrate 2cm above the center of the hot zone. The solid lines in b) are the simple connections of experimental points.

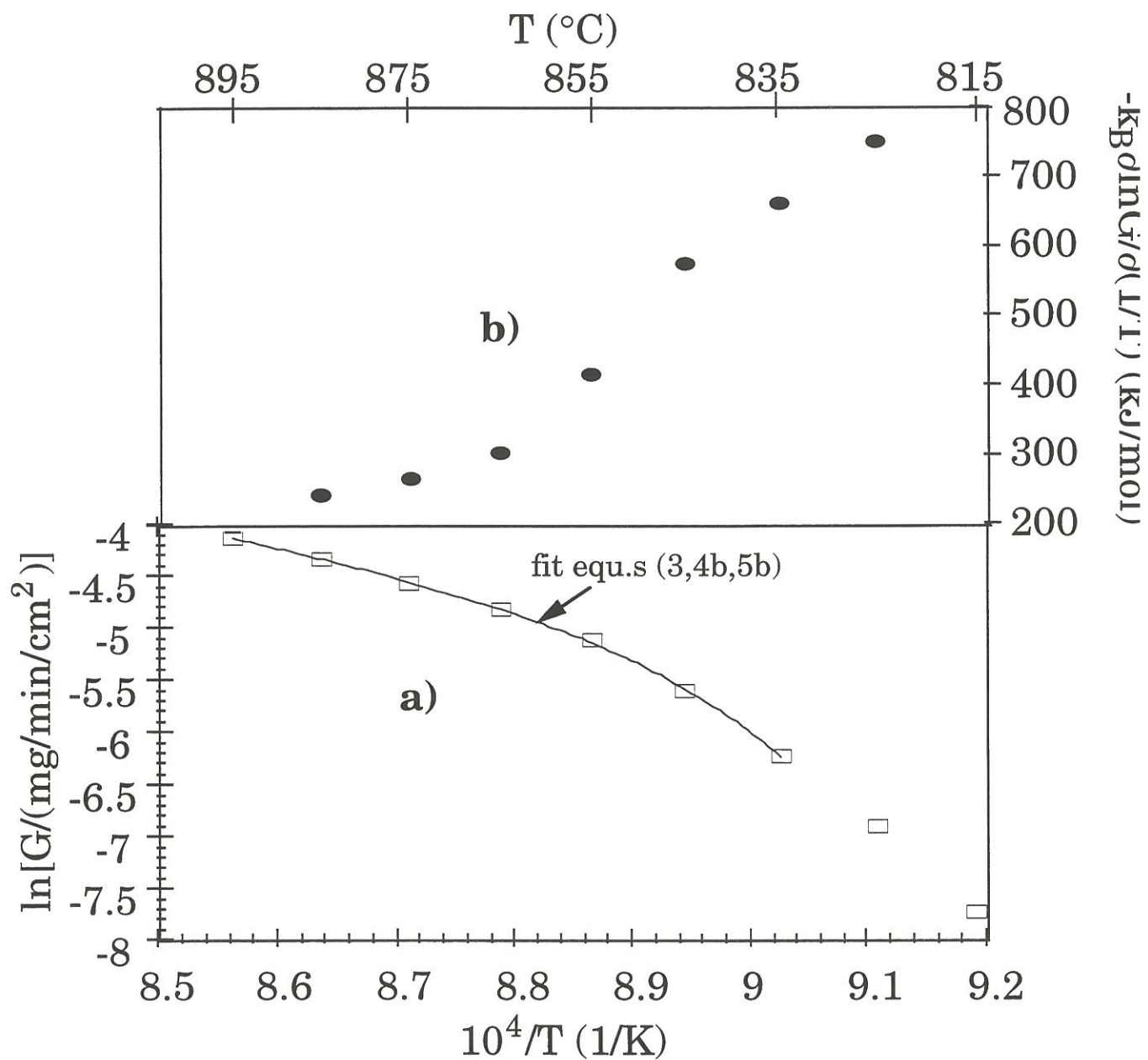


Fig. 5. Growth rate a) and apparent energy of activation b) as a function of temperature. $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, $Q=240\text{sccm}$, substrate 2cm above the center of the hot zone.

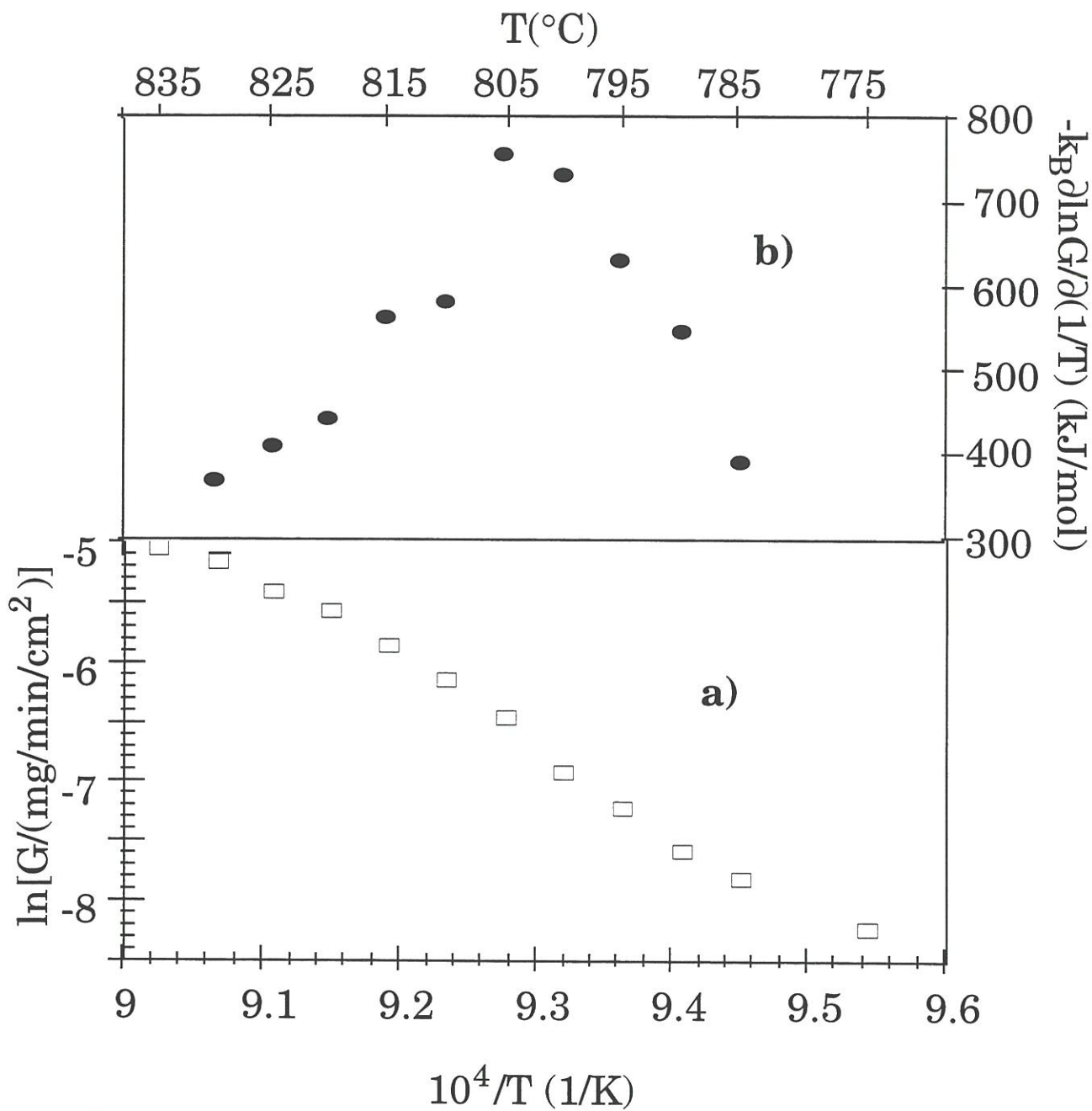


Fig. 6. Growth rate a) and apparent energy of activation b) as a function of temperature. $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, $Q=200\text{sccm}$, substrate at the center of the hot zone.

the temperature region where E_a increases strongly, towards lower temperatures, as may be expected (compare fig. 5 and fig. 6 curve b).

In fig. 7, the three regions of different E_a values, 210-225, 300-800, 200kJ/mol are visualized in a (Q,T)-diagram for $P=10\text{kPa}$ and $\alpha=5$. The decomposition rate of MTS at the center of the presumed hot zone reported on the three curves of the diagram have been obtained with the experimental kinetic constant $9 \cdot 10^{14}\text{s}^{-1}$ and $E_d=336\text{kJ/mol}$. These curves are only qualitative references and not exact limits between regions of different growth kinetics.

4. Discussion.

The strong dependence of the growth rate on the flow rate Q and so on the residence time $t \sim Q^{-1}$ (fig. 2b,3b,7) suggests that the homogeneous production of reactive intermediate source species is responsible for the differences observed in the apparent activation energies. Starting from a mixture MTS/ H_2 , the major reactive source species in the gas phase should be among SiCl_3 , SiCl_2 , CH_3 , C_2H_2 and C_2H_4 [19]. The residence-time and temperature dependence of the partial pressure P_s of such a species s may be estimated for low t and T in the following way. The first-order power law

$$dP_{\text{MTS}}/dt = -k_0 P_{\text{MTS}} \exp[-E_d/(RT)] \quad (1a),$$

with E_d being the activation energy of MTS decomposition, describes well the decomposition of MTS as experimentally observed (see above). If SiCl_3 is essentially produced by the reaction $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(+M) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SiCl}_3(+M)$ (M being a third body) [29], and not immediately destroyed by another reaction, then

$$dP_{\text{SiCl}_3}/dt = -dP_{\text{MTS}}/dt \quad (1b),$$

and so from (1a,b) for low enough t and T :

$$P_{\text{SiCl}_3} \approx k_0 P_{\text{MTS}_0} t \exp[-E_d/(RT)] \quad (1c),$$

where P_{MTS_0} is the initial partial MTS pressure.

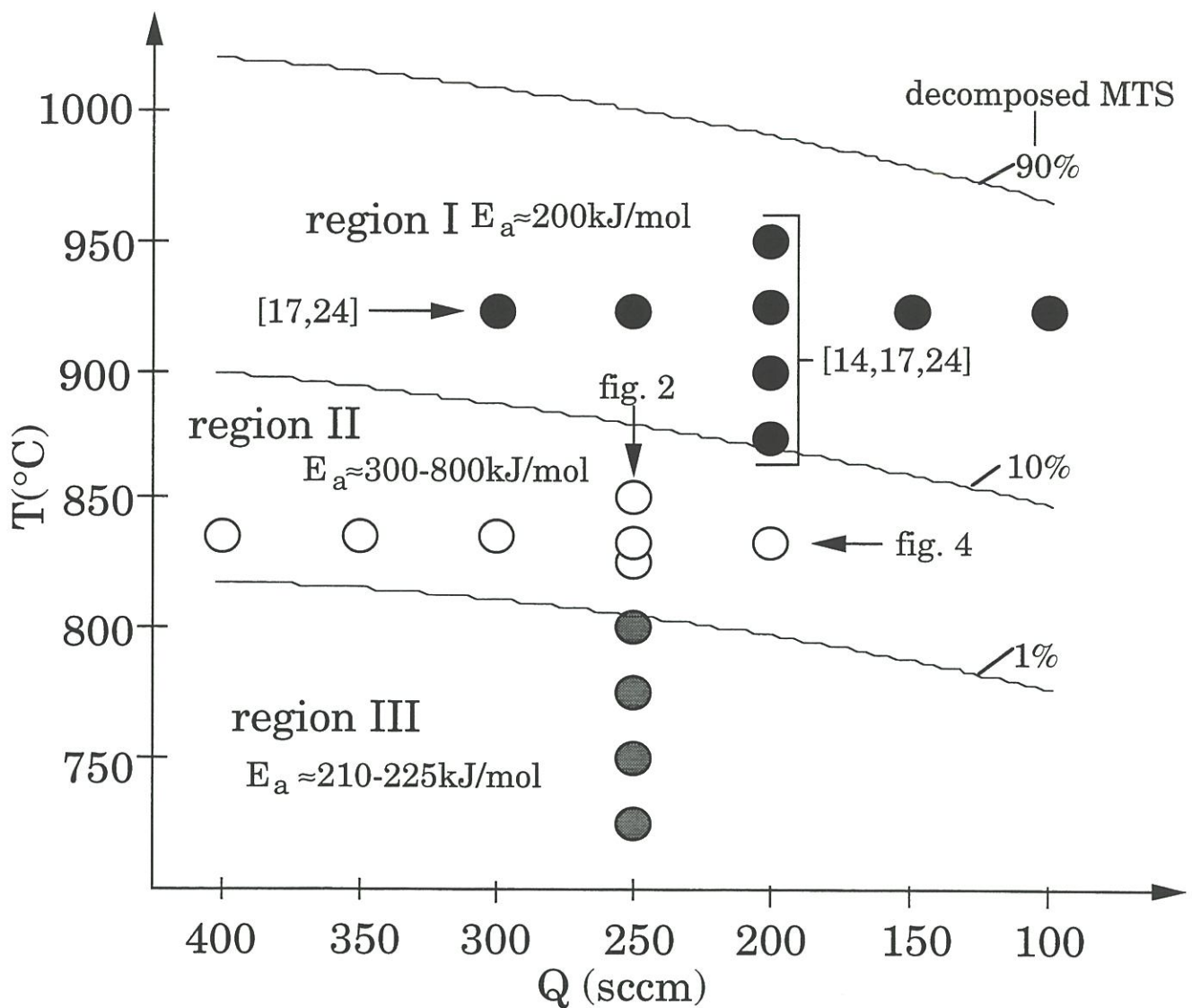


Fig. 7. Regions of different kinetic behavior in a (Q,T)-diagram ($P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, substrate 2cm above the center of the hot zone). Open circles are points which exhibit residence-time-dependent kinetics and apparent activation energies $>300\text{kJ/mol}$. Black and gray circles correspond to residence-time-independent kinetics and an apparent activation energy of about 200kJ/mol .

If furthermore SiCl_2 is produced by the disproportionation reaction $2\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_4$ (for example [30]), so for low t and T :

$$P_{\text{SiCl}_2} \approx \int_0^t k_1 P_{\text{SiCl}_3}^2(t') \exp[-E_1/(RT)] dt' \quad (1d),$$

where E_1 is the apparent activation energy and k_1 the pre-exponential factor of the disproportionation reaction of SiCl_3 .

Integrating (1d) using the P_{SiCl_3} expression (1c), one obtains :

$$P_{\text{SiCl}_2} \approx \frac{1}{3} P_{\text{MTS}_0}^2 k_0^2 k_1 t^3 \exp[-(2E_d + E_1)/(RT)] \quad (1e).$$

This example shows that for low enough T and t , the partial pressure P_s of each reactive intermediate source species s is proportional to $t^{n_s} \exp[-E_s/(RT)]$ (in the example above : $n_s=1$ and $E_s=E_d$ for SiCl_3 , and $n_s=3$ and $E_s=2E_d+E_1$ for SiCl_2). n_s and E_s are higher for species whose production involves more slow reactions. This should be the case for C_2H_2 and C_2H_4 [19]. We may write for low t and T :

$$P_s \approx A t^{n_s} \exp[-E_s/(RT)] \quad (2).$$

A is a factor which is independent of time and temperature but depends on the initial partial pressure of MTS and the pre-exponential factors of the reaction participating in the production of the species s . In (2), t may be replaced by Q^{-1} , if the other experimental parameter are held constant. E_s may be considered as the apparent activation energy related to the homogeneous production of species s .

We will show that in the region II (fig. 7) the experimental growth rate as a function of flow rate Q and temperature T is consistent with a simple Langmuir-Hinshelwood model. In this model the growth rate corresponds to the rate of an irreversible heterogeneous reaction of adsorbed species (for example [26,27]) :

$$G \sim k_{\text{het}} \prod_s \theta_s \text{ with } k_{\text{het}} = k_{\text{het}_0} \exp[-E_{\text{het}}/(RT)] \quad (3),$$

where k_{het} is the kinetic constant of the the growth-rate determining heterogeneous reaction, and the θ_s are the equilibrium coverages of the

precursors participating at this reaction. Several authors already proposed such a model [17,28], but applied it only to regions where the apparent activation energy E_a of the growth rate were supposed to be constant, whereas here, in region II, E_a depends on the temperature (fig. 5b and 6b). If we assume that the total coverage is close to unity for all types of surface sites (i.e., there are only a few spare sites), which seems to be reasonable for the temperatures we encounter here [22], the ideal-gas Langmuir expression for the θ_s is [27] :

for adsorption on one surface site :

$$\theta_s = \frac{1}{1+\gamma} \quad \text{with } \gamma = \frac{P_{i_s}}{P_s} \exp\left[\frac{-\Delta G_{i_s} + \Delta G_s}{RT}\right] \quad (4a),$$

and for adsorption on two surface sites :

$$\theta_s = 1 + 2\gamma(1 - \sqrt{1 + \gamma^2}) \quad \text{with } \gamma = \frac{P_{i_s}^2}{8P_s \cdot 1\text{atm}} \exp\left[\frac{-2\Delta G_{i_s} + \Delta G_s}{RT}\right] \quad (4b).$$

P_{i_s} and P_s are the partial pressures, and ΔG_{i_s} and $\Delta G_s (< 0)$ the adsorption free enthalpies (at 1atm) per mole of the major inhibitor species i_s and the major source species s , respectively, adsorbed on a given type of surface sites.

If we assume that relations like (2) hold also for the p_{i_s} , the γ from the equations (4a,b) become :

for adsorption on one surface site :

$$\gamma = K_1 t^{n_{i_s} - n_s} \exp\left(\frac{-\Delta H_{i_s} - E_{i_s} + \Delta H_s + E_s}{RT}\right) \quad (5a),$$

for adsorption on two surface sites :

$$\gamma = K_2 t^{2n_{i_s} - n_s} \exp\left(\frac{-2[\Delta H_{i_s} + E_{i_s}] + \Delta H_s + E_s}{RT}\right) \quad (5b),$$

where K_1, K_2 , which contain the entropy factors, are practically independent of T and t . $\Delta H_{i_s} < 0$ and $\Delta H_s < 0$ are the adsorption enthalpies per mole of the inhibitor i_s and the precursor s , respectively, and E_{i_s} and E_s the apparent activation energies relative to the production of i_s and s , respectively.

So, the equations (3, 4a,b, 5a,b) give an expression for the growth rate as a function of the flow rate $Q \sim t^{-1}$ and the temperature T . Fitting various of such

growth rates with one or two factors θ_s in the product in relation (3), to the experimental growth rate as a function of flow rate Q (fig. 4a), we have obtained the general result that the following relation is valid for at least one of the source species s participating at the rate-determining heterogeneous reaction :

$$n_s - a n_{is} \geq 3 \quad (6),$$

where a is the number of surface sites on which the molecule s adsorbs ($a=1$ or 2).

This source species would be responsible for the rapid change of $o(Q)$ with Q (fig. 4b). The relation (6) may also be obtained analytically (see "annexe AII" of this thesis) by comparing $\frac{\partial^2 \ln G}{(\partial \ln t)^2}$, obtained from the expression of the growth rate G (3, 4a,b, 5a,b), to the experimental slope of $o(Q)$ versus $\ln Q$, i.e. to the average value of $\frac{\partial^2 \ln G}{(\partial \ln Q)^2}$, which is reproducible, and equal to about -3.7 ± 1 for the three runs (fig. 4b).

The major inhibitor on Si surface sites should be chlore ($Cl\cdot$), and on C surface sites hydrogen ($H\cdot$) [22]. We assume for both radicals that they are suppressed in the gas phase not faster than proportionally to time t which means $n_{is} \geq -1$. For atomic hydrogen, this is consistent with the kinetic calculations of Sotirchos and Papasouliotis [19], and may easily be shown if atomic hydrogen in excess with respect to equilibrium concentration is essentially suppressed by the recombination reaction $H\cdot + H\cdot$ (see "annexe AIII" of this thesis). For chlore, this should be valid since there is no rapid reaction generating $Cl\cdot$ radicals to higher than gas phase equilibrium concentration (as $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ for $H\cdot$ radicals). It follows from (6) :

$$n_s \geq 3 - a \quad (7).$$

The simplest precursors $SiCl_3$ and CH_3 which are directly formed by MTS decomposition and adsorb on one surface site ($a=1$) cannot fulfil this relation (see for example (1a)). Consequently, $SiCl_2$, C_2H_2 or C_2H_4 are one of the dominant reactive intermediate source species in the intermediate and so also in the higher-

temperature region (region II and I in fig. 7). SiCl_3 adsorbs more strongly on one surface site than SiCl_2 [22]. Since in addition, for low t and T , the gas phase concentration of SiCl_2 should be lower than that of SiCl_3 , SiCl_2 must adsorb on two surface sites in order to play a more important role for the growth kinetics than SiCl_3 . As $\text{C}_2\text{H}_2/4$ also adsorbs, preferentially, on two surface sites [22], we finally obtain, that the precursor which explains essentially the behavior of the growth rate in the intermediate region, adsorbs on two surface sites (cases b in the relations (4,5)).

Now, we will show that the expression of the growth rate (3, 4b, 5b) explains quantitatively the experimental growth rate as a function of temperature T and flow rate Q in the region II (fig. 4a, 5a and 7). We suppose that the growth kinetics in the region II is due to one precursor only (concretely, we assume, that in fig. 4a this is the case for $Q \leq 280 \text{ sccm}$ where $o(Q)$ (for $Q \leq 260 \text{ sccm}$) is a monotonous function of Q , and in fig. 5a for $T \geq 835^\circ\text{C}$ which is the temperature of fig. 4a). So the growth rate (3) simplifies now :

$$G \sim k_{\text{het}} \theta_s \quad (8),$$

with $k_{\text{het}} = k_{\text{het}0} \exp[-E_{\text{het}}/(RT)]$ and θ_s according to (4b,5b).

We fit this expression first to the experimental function $\ln G = f(\ln Q)$ (fig. 4a, run1), and then, with the obtained factor $K_2 t^{2n_{\text{is}}-n_s} \exp\left(\frac{-2[\Delta H_{\text{is}}+E_{\text{is}}]+\Delta H_s+E_s}{RT}\right)$ of equation (5b) for $T=835^\circ\text{C}$, to the experimental $\ln G = f(1/T)$ (fig. 5a - here we have neglected the dependance of t on T which is low in the encountered temperature interval). We recognize that the fits describe satisfactorily the experimental function $\ln G = f(\ln Q, 1/T)$ (fig. 4a, run 1, and fig. 5a). We obtain

$$n_s - 2 n_{\text{is}} \approx 4.6 \pm 1 \quad (9),$$

$$\Delta H_s + E_s - 2[\Delta H_{\text{is}} + E_{\text{is}}] \approx 1343 \text{ kJ/mol} \pm 300 \text{ kJ/mol} \quad (10),$$

$$E_{\text{het}} \approx (209 \pm 20) \text{ kJ/mol} \quad (11).$$

The given errors mark roughly the region where good fits may be obtained.

E_{het} agrees with the energy of activation $E_a \approx 200 \text{ kJ/mol}$ found in the region $875\text{-}925^\circ\text{C}$ [14,17,24], where $o_Q \approx 0$. This shows that the Langmuir-Hinshelwood expression (8) not only explains the growth kinetics in the region II but also the rapid transition to the region I (fig. 4a, 5a, 7) : With increasing temperature and residence time, and so rapidly progressing homogeneous production of the species s in relation (8), the surface coverage θ_s of s increases rapidly and become close to unity in region I. We note that according to the kinetic calculations of Sotirchos and Papasouliotis [19], the slopes of the concentrations of the gas phase species versus time seem not to evolve fast enough to explain solely (i.e. without surface reactions) the strong increase of $o(Q)$ with decreasing Q (fig. 4a).

In order to identify unambiguously the major reactive intermediate source species among SiCl_2 , C_2H_2 or C_2H_4 , in the region II and I (fig. 7), our experimental data, and in particular the obtained relation (9) and (10), have necessarily to be compared with corresponding kinetic gas phase calculations. Nevertheless, the fact that in the region II, E_a et o_Q depend strongly on the temperature and the flow rate, makes the experimental data found in this region very appropriate to discriminate between various mechanisms by means of such kinetic calculations.

The behavior of $o(Q)$ shown in fig. 4b, suggests that for yet lower residence times, i.e. lower degrees of decomposition of MTS, $o(Q)$ should be negative. However, in the low temperature region ($T \leq 800^\circ\text{C}$, region III in fig. 7), o_Q increases again and becomes approximately zero (i.e. the growth rate is independent of the residence time), whereas the apparent energy of activation falls and reaches a nearly constant value (fig. 2a,b, fig. 5b,6b). Such a behavior seems to be incompatible with the residence-time dependent homogeneous production of the reactive intermediate source species. Therefore, we argue that in the low-temperature region, the homogeneous decomposition of MTS is so low that most of

the precursors are produced by a mechanism starting with the heterogeneous decomposition of the MTS molecule. This confirms a proposition of Besmann et al. [7,13] (according to F. Loumagne [17], the decomposition of MTS is very low for the conditions chosen by Besmann et al. : $P=3.3\text{kPa}$, $Q=300$ to 1050sccm , $T=1167$ to 1245 K [7]).

4. Conclusions.

In the domain of low decomposition of MTS, we have detected a region where the growth rate, its apparent activation energy and its apparent order with respect to the flow rate, depend strongly on the flow rate, i.e. the residence time, and the temperature. For lower or higher (but yet incomplete) decomposition of MTS, the growth rate and its apparent activation energy E_a become independent of the residence time (E_a being then about 200kJ/mol). Kinetic studies in the intermediate region turned out to be promising if they are coupled with kinetic calculations of the gas phase evolution.

From the analysis of our experimental results, we conclude that for a very low homogeneous decomposition of MTS, most of the reactive intermediate source species are produced by a mechanism starting with the heterogeneous decomposition of MTS, whereas from higher, but still relatively low homogeneous decomposition (a few per cents), most of the precursors come from homogeneous decomposition of MTS. In the latter case, a Langmuir-Hinshelwood expression is consistent with the experimental growth rate as a function of temperature and flow rate. We deduced from this study that the major reactive intermediate source species should be among SiCl_2 , C_2H_2 or C_2H_4 .

Acknowledgement.

This research was supported through a grant to A.J. from the French Ministry of Research and Education, and by SEP. The authors wish to thank Dr. G. Vignoles for valuable discussion.

References.

- [1] L.M. Ivanovna and A.A. Pletouchkin, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, 3(10) (1967) 1817-1822, and 4(7) (1968) 1089-1093.
- [2] B.J. Choi and D.R. Kim, *J. Mat. Sci. Lett.* 10(1991) 860-862.
- [3] A.W.C. Van Kemenade and C.F. Stemfort, *J. of Crystal Growth*, 12(1972) 13-16.
- [4] T.M. Besmann, B.W. Sheldon and M.D. Kaster, *Surf. Coat. Technol.*, 43/44(1990) 167-175.
- [5] D. Neuschütz and F. Salehomoun, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 250(1992) 41-46.
- [6] M.G. So and J.S. Chun, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6(1) (1988) 5-8.
- [7] T.M. Besmann and M.L. Johnson, *Proc. Third Intl. Ceramic Materials and Components for Engines, Las Vegas NE, 1988*. Ed. by V.J. Tennery, American Ceramic Society, Westerville OH, (1989) 443-456.
- [8] G. Schoch, W. Fritz and E. Fitzer, *Contrat Euram MA1E/0018/C*.
- [9] F. Langlais and C. Prébendé, *Proc. 11th Intl. Conf. on CVD*, K.E. Spear & G.W. Gullen eds. , *The Electrochemical Soc., Pennington*, (1990) 686-695.
- [10] L. Aggor and W. Fritz, *Chem.-Ing.-Technik* 43(1971) 472.
- [11] D.V. Fedoseev, V.P. Dorokhov, A.V. Lavrent'ev, O.I. Zadoroshnyi and I.G. Varshavskaya, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 12(10), (1976) 1796.
- [12] K.E. Brennfleck, G. Fitzer, G. Schoch and M. Dietrich, *Proc. Ninth Int. Conf. on CVD 1984*, McD. Robinson et al., eds. (Pennington NJ: The Electrochemical Society 1984) 649-662.

- [13] T.M. Besmann, B.W. Sheldon, T.S. Moss III and M.D. Kaster, *J. Am. Ceram. Soc.* 75[10] (1992) 2899-903.
- [14] F. Loumagne, F. Langlais and R. Naslain, *Journal de Physique IV, Colloque C3, supplément au Journal de Physique II, vol. 3 (août 1993)* 527-533.
- [15] K.H. Yoon and J. Desmaison, *Surf. and Coat. Technol.*, 56(1993) 243-248.
- [16] J.N. Burgess and T.J. Lewis, *Chemistry and Industry*, Jan. 1974, 76-77.
- [17] F. Loumagne, Doctor thesis, N°1044, Université Bordeaux I, Dec. 17th, 1993.
- [18] S.V. Sotirchos and G.D. Papasouliotis, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 250(1992) 35.
- [19] S.V. Sotirchos and G.D. Papasouliotis, *J. Electrochem. Soc.* 141(1994), 1599.
- [20] R. Fédou, F. Langlais and R. Naslain, *Journal of Mat. Sci. and Processing*, 1(2) (1993) 61-73.
- [21] C. Prébendé, Doctor Thesis, N°347, Université Bordeaux I, Sept. 12th, 1989.
- [22] D. Lespiaux, Doctor Thesis, N°766, Université Bordeaux I, May 15th, 1992.
- [23] O. Féron, personal communication.
- [24] A. Josiek and F. Langlais, submitted to *Advanced Materials / Chemical Vapor Deposition*.
- [25] F. Langlais, C. Prébendé, B. Tarride, R. Naslain, *Journal de Physique, Colloque C5, supplément au Journal de Physique N°5 , vol. 50 (mai 1989)* 93-103.
- [26] J.I. Steinfeld, J.S. Francisco and W.L. Hase, "Chemical Kinetics and Dynamics", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.
- [27] K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Harper and Row, Pub. Inc., 1987.
- [28] Y.G. Roman, "Forced Flow Chemical Vapor Infiltration", PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1994.
- [29] M.D. Allendorf, T.H. Osterheld and C.F. Melius, Sandia Report, Sand93-8576-UC-401, Jan. 1994, and *J. Phys. Chem.* 98(1994), 6995.

[30] M.D. Allendorf and T.H. Osterheld, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 363(1995), 39-44.

**BII. Kinetics of CVD of Stoichiometric and Si-
Excess SiC in the System MTS/H₂ at Medium
Decomposition of MTS.**

Annexe BII.

Accepté pour publication dans Advanced Materials CVD :

**Kinetics of CVD of Stoichiometric and Si-Excess SiC in the System
MTS/H₂ at Medium Decomposition of MTS.**

Andrei Josiek and Francis Langlais.

Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR47, CNRS-SEP-UBI),

Domaine Universitaire, 3, Allée de La Boétie, 33600 Pessac, France.

Fax : (+33) 56 84 12 25.

Keywords : SiC, CVD, growth kinetics, crystal growth, nucleation.

Abstract.

For medium decomposition of MTS (10-90%), at total pressures $P < P_t$, the growth rate depends fairly on the total flow rate, but is practically independent of P . For $P > P_t$, the inverse relation holds. In both regions, the growth rate is residence-time independent, and the apparent activation energy is about 200kJ/mol. P_t increases with increasing total flow rate, increasing temperature and decreasing initial H₂/MTS ratio. For $P < P_t$, nearly stoichiometric polycrystalline SiC is deposited whereas for $P > P_t$, nanocrystalline SiC with an important excess of Si grows.

1. Introduction.

The growth of silicon carbide (SiC) by chemical vapor deposition (CVD) is a widely studied field of research, silicon carbide being of some importance in advanced mechanics and microelectronics. Considerable experimental efforts were done to investigate the dependence of the growth rate of SiC and the composition of the

deposit on the growth parameters (total pressure, temperature, gas mixture composition, total gas flow rate and reactor configuration). In the methyltrichlorosilane (MTS, CH_3SiCl_3)/ H_2 system, a considerable variety of kinetic data, e.g. apparent activation energies of the growth rate, have been reported by now [1-15], giving rise to a very complex situation. In most of these papers, little attention was paid to the role of the degree of the decomposition of MTS. This should however be an important parameter for the growth kinetics.

At a total pressure $P=10\text{kPa}$ and a ratio of initial partial pressures of H_2 and MTS, $\alpha=p_{\text{H}_2}/p_{\text{MTS}}=5$, and for uncomplete decomposition of MTS, three regions of different growth kinetics were detected, which correspond essentially to three temperature regions [16] and various extents of the decomposition of MTS estimated from mass spectrometer measurements [17]. For very low decomposition of less than a few per cents (i.e. for a temperature $T<825^\circ\text{C}$ in our experiments) and for "medium" decomposition (about 10-90%, $T\approx 900\text{-}1000^\circ\text{C}$), the growth rate is residence-time independent and the apparent activation energy about 200kJ/mol [14,16,17]. In the intermediate region ($T\approx 825\text{-}900^\circ\text{C}$), the growth rate and the activation energy depend strongly on the residence time of the gases and on the temperature, and the activation energy may be as high as 800kJ/mol [16,17].

In the present paper, the influence of total pressure is examined in the range 3-10kPa for medium decomposition of MTS (10-90%), i.e. for $T\approx 900\text{-}1000^\circ\text{C}$. Under such conditions, the growth rate should not depend on the residence time[16,17]. This will be confirmed below.

2. Experimental.

A hot-wall CVD reactor with a vertical cylindrical silica tube (inner diameter 3.4cm) has been used as deposition chamber. The gas flow is downward. Details

on the apparatus are reported elsewhere [18,19]. The MTS mass flow was controlled directly by evaporating MTS through a mass flowmeter.

The hot zone in the tube is about 7-8cm long, and the maximum temperature of the temperature profile is about 25K lower than the susceptor temperature T_{susc} [16]. The temperatures T reported here equal to $T=T_{\text{susc}}-25\text{K}$.

The substrate (a 0.1 cm thick circular graphite plate of 1cm diameter on which SiC was previously deposited by CVD), was suspended with its center 2cm above the presumed center of the hot zone, the circular faces of the plate being parallel to the gas flow.

For typical experimental conditions ($T=925^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$, total flow rate $Q=200\text{sccm}$, where sccm stands for standard cubic centimeter per minute), the flow is laminar (Reynolds number ≈ 10) and the mean gas velocity in the hot zone about 20cm/s. The residence time of the gases from the entry to the hot zone to the substrate surface is so of the order of one tenth of seconds.

Recirculation due to buoyancy effects (which could lead to a flow that is not well defined) should not play an important role in the used reactor since the experimental growth kinetics are well established, and are the same for two different positions of the substrate, at $P=5\text{kPa}$ and $P=10\text{kPa}$, i.e. at two different kinetic regions, as we will see below. Moreover, at $P=10\text{kPa}$, for the typical conditions given above, the deposition on fibers has proved uniform over the whole hot zone of the reactor. For the same conditions but $P=5\text{kPa}$, the deposition on fibers turned out to be approximately uniform from about 2cm above the presumed center of the hot zone to the center of the hot zone. So the deposition on the graphite plate at the position defined above may be supposed approximately uniform.

G is the massic growth rate per unit surface area in the steady-state growth measured in situ by means of a microbalance (i.e. the mass gain per unit time divided by the surface area of the substrate plate).

3. Kinetic results.

The free parameters in the CVD experiments are the total pressure P , the temperature T , the total flow rate Q and the ratio of initial pressures of H_2 and MTS, α , which is equal to the corresponding ratio of initial partial flow rates Q_{H_2}/Q_{MTS} . Therefore, the growth rate has been determined as a function of the total pressure ($P=3-10\text{kPa}$) for different Q , T and α .

The absolute values of the growth rates were reproducible only within 10% in the same experiment (after a long time compared to the time needed to measure one growth rate). Hence, depending on whether the growth rate has been measured first for constant P and varying T , Q or α , and then for another value of P , and so on, or first for constant T , Q, α and varying P , the quantitative results may be slightly different. This may be attributed to variations of the effective surface area of the substrate. However, this drawback does not affect the determination of the kinetic parameters of the growth rate (orders with respect to total and partial pressures and flow rates, apparent activation energy) if they are calculated using consecutively measured experimental growth rates.

The variations of the growth rate G as a function of P and different values of Q are shown in fig. 1 for $T=925^\circ\text{C}$, $\alpha=5$ (for each value of P between 3 and 10kPa, successive G values has been measured varying Q from 100 to 300 sccm; solid lines connecting experimental points are in all figures only qualitative references). Figure 1 reveals two distinctive kinetic regions : a low-pressure region (called "A") where G depends fairly on Q , but only slightly on P (at least for not too low P values), and a high-pressure region (called "B") with the opposite situation.

The variations of the growth rate with P in the same range 3-10kPa are shown in fig. 2 for $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$ and $875 \leq T \leq 950^\circ\text{C}$, and in fig. 3 for $Q=200\text{sccm}$, $T=925^\circ\text{C}$ and $5 \leq \alpha \leq 10$ (in fig. 2 and 3, successive G values have been measured

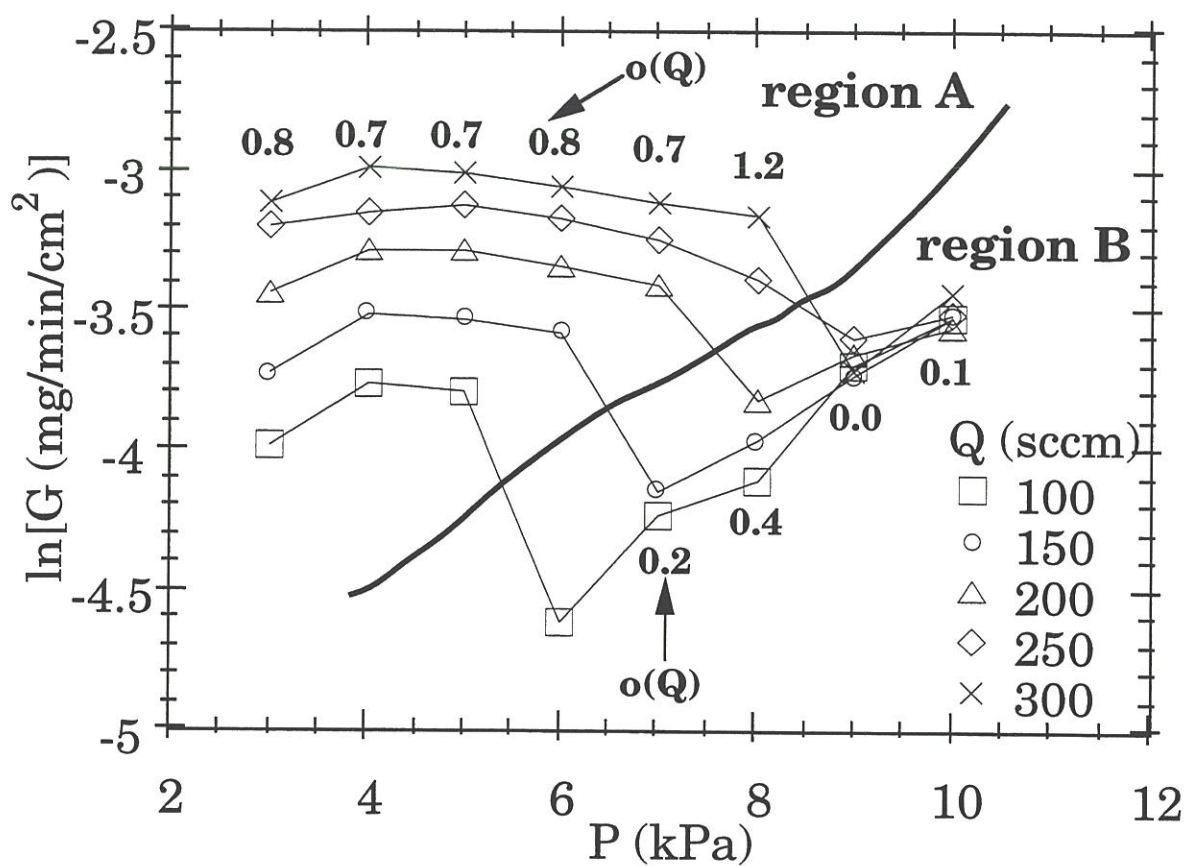


Fig. 1. Growth rate G as a function of total pressure P for different total flow rates Q . $T=925^\circ\text{C}$, $\alpha=5$. $o(Q)$ is the order of the growth rate with respect to Q , see text.

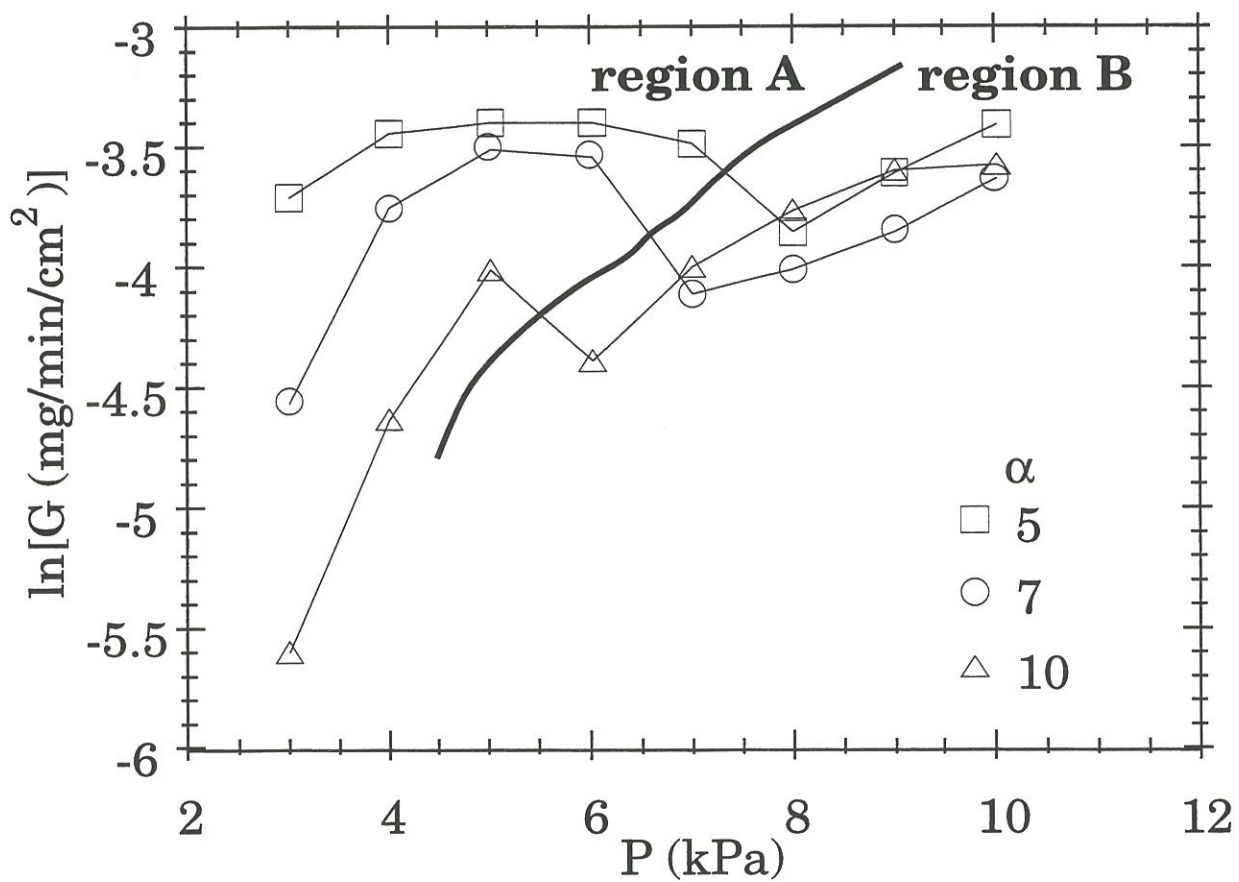


Fig. 2. Growth rate G as a function of total pressure P for different ratios α of initial partial pressures of hydrogen and MTS. $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$.

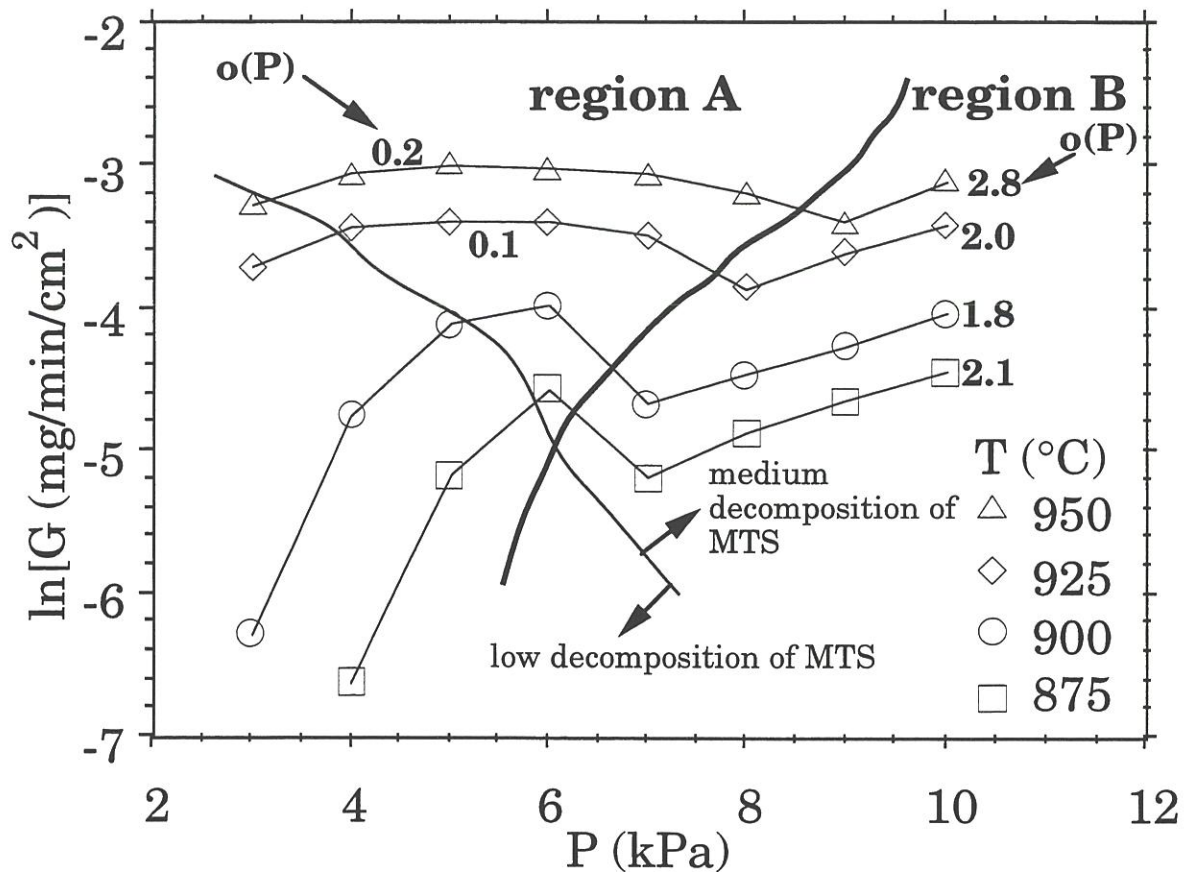


Fig. 3. Growth rate G as a function of total pressure P for different temperatures T , $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$. $o(P)$ is the order of the growth rate with respect to P , see text.

varying P from 3 to 10kPa at constant T , Q and α). Again, both kinetic regions may clearly be distinguished. However, it can be seen in fig. 2 and 3 that for low pressures, low temperatures and higher dilutions α , the growth rate becomes again strongly total-pressure dependent. This may be readily explained by the fact that for low pressure and temperature, the decomposition of MTS is so low that the experimental growth rates measured under such conditions belong in fact to the region of residence-time dependent kinetics [16] (fig. 3). This may also be true for high α values since with lower initial partial pressure of MTS, the surface coverages of the source species fall below unity. Then the kinetics are more complicated (see fig. 2 : it is difficult to establish clear kinetic "laws" for $\alpha=7$ and $\alpha=10$).

In fig. 4, G is represented again as a function of P for different T , but here, successive G values have been measured for each value of P ($=3\dots 10$ kPa), varying T from 915 to 930°C. The minimum at $P=8$ kPa, where the apparent activation energy approaches zero, let suppose that the transition between the regions A and B corresponds to an "inhibition" of the growth rate as a function of temperature (as reported in [9,15,17,19]). Therefore, we have also measured G as a function of T , for $P=7, 8$ and 9 kPa (fig. 5).

The orders of the growth rate with respect to Q and P , $\alpha(Q)$ ($=\partial \ln G / \partial \ln Q$) and $\alpha(P)$ ($=\partial \ln G / \partial \ln P$), and the apparent activation energies E_a ($=-R \partial \ln G / \partial (1/T)$, where R is the ideal gas constant), shown in fig. 1, 3 and 4, have been determined using experimental growth rates belonging to the same kinetic region. Other E_a values have been calculated for $P=7$ and 9 kPa in the interval 900-925°C (fig. 5).

For each region, the "orders" of the growth rate with respect to the initial partial pressures of MTS and H_2 have been determined for two particular sets of experimental parameters which seem to be far from transition to other kinetic regions (i.e. to A or B, or to regions of higher (>90%) or lower (<10%) decomposition

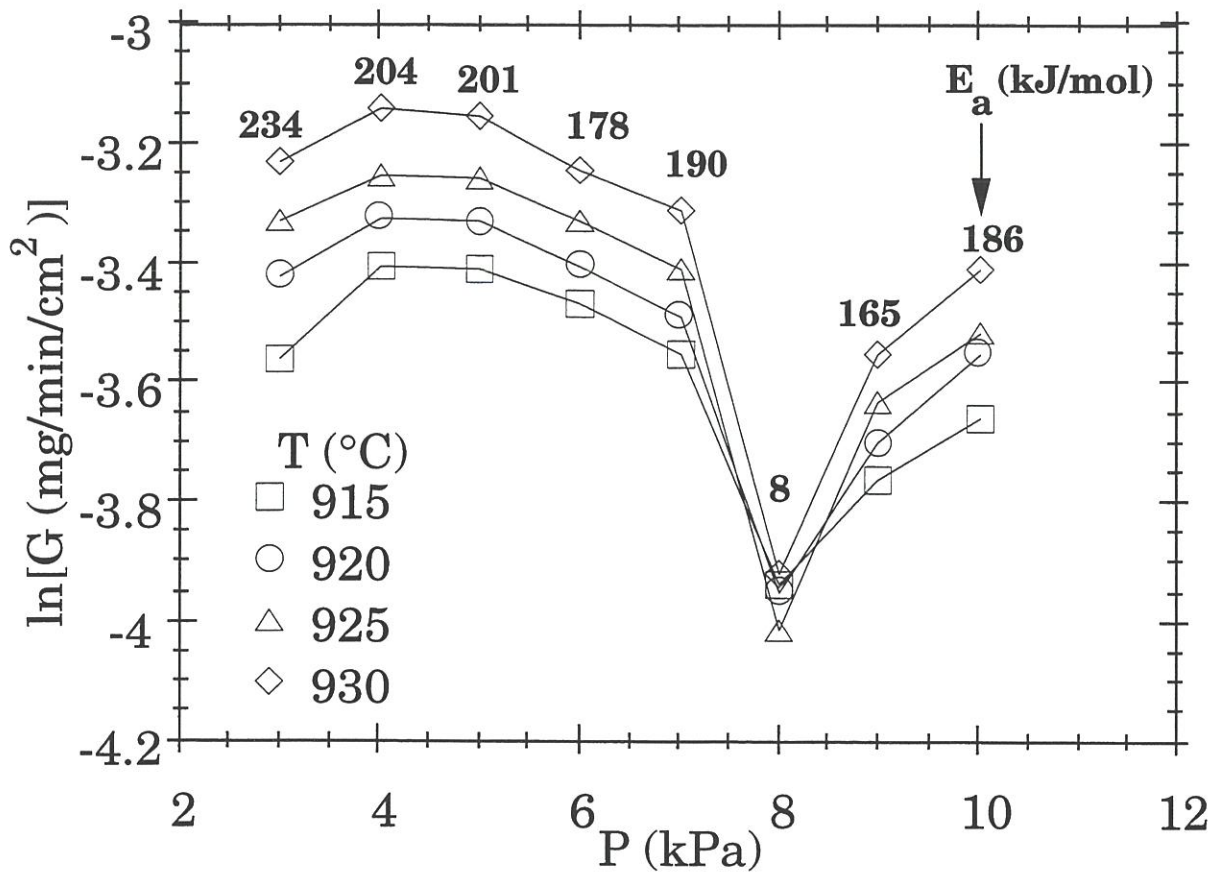


Fig. 4. Growth rate G as a function of P for different temperatures T closer to each other than in fig. 3, $Q=200$ sccm, $\alpha=5$. E_a is the apparent activation energy, see text.

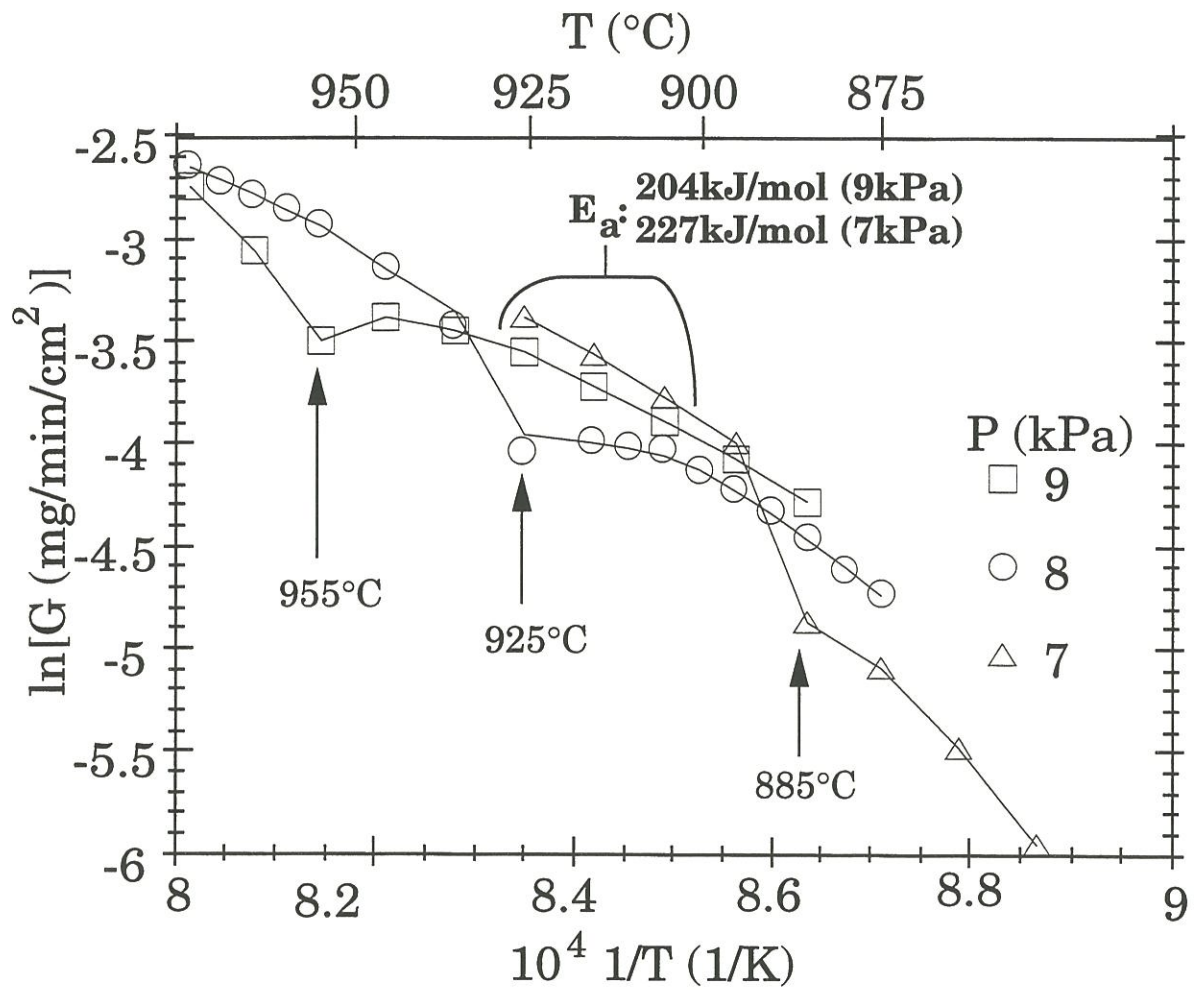


Fig. 5. Growth rate G as a function of temperature T for different total pressures P , $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$.

of MTS). These results may be representative for the kinetics in the corresponding regions. In order to measure the growth rate as a function of the initial partial pressure of MTS (or H_2), the flow rate of MTS (or H_2) has been changed together with the total pressure in the way that the ratio P/Q and so the mean gas velocity $v_m \sim Q/P$ and the residence time $t \sim P/Q$ remain constant [16]. This procedure allows to maintain the H_2 partial pressure unchanged in determining the order of the growth rate with respect to MTS, and vice versa. The order of G with respect to MTS is then defined by $o(\text{MTS}) = \partial \ln G / \partial \ln p_{\text{MTS}}$ and equal to $\partial \ln G / \partial \ln Q_{\text{MTS}}$ (for H_2 , the order is similarly defined). We have chosen the conditions $P=5\text{kPa}$, $T=925$, 950°C , $Q=200\text{sccm}$ and $\alpha=5$ for the region A, and $P=10\text{kPa}$, $T=925$, 900°C , $Q=200\text{sccm}$ and $\alpha=5$ for B. The MTS dependence of G as well as the orders $o(\text{MTS})$ are shown in fig. 6, the H_2 dependence and the orders $o(H_2)$ in fig. 7.

Changing the total flow rate Q modifies simultaneously the residence time t and the mean gas velocity v_m (with $Q \sim t^{-1} \sim v_m$). So, from the only knowledge of $o(Q)$ (fig. 1), it cannot be said whether this order is due to t or v_m . Therefore, the dependence of the growth rate on the residence time had to be established. To do this, we measured some growth rates (at 925°C , 5kPa and 10kPa) on a substrate plate suspended 2cm below the previous position (i.e. at the presumed center of the hot zone), and found in both regions G values comparable within 10% to those obtained above (as an example, see fig. 8). The length of the hot zone being $7\text{-}8\text{cm}$, the residence time of the gases from the entry to the hot zone to the substrate surface approximately doubles upon moving the substrate 2cm downstream from its previous position. So, even with the 10% uncertainty of G , it may be concluded that the residence-time dependence of the growth rate is low. As far as we have tested, also the orders and apparent activation energies do not change significantly (for example starting from $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$: $o(Q) \approx 0.8$ and $E_a \approx 204\text{kJ/mol}$ at $P=5\text{kPa}$ and $T=925^\circ\text{C}$; $o(Q) \approx 0.1$, $o(\text{MTS}) \approx 1.0$, $o(H_2) \approx 0.8$ and

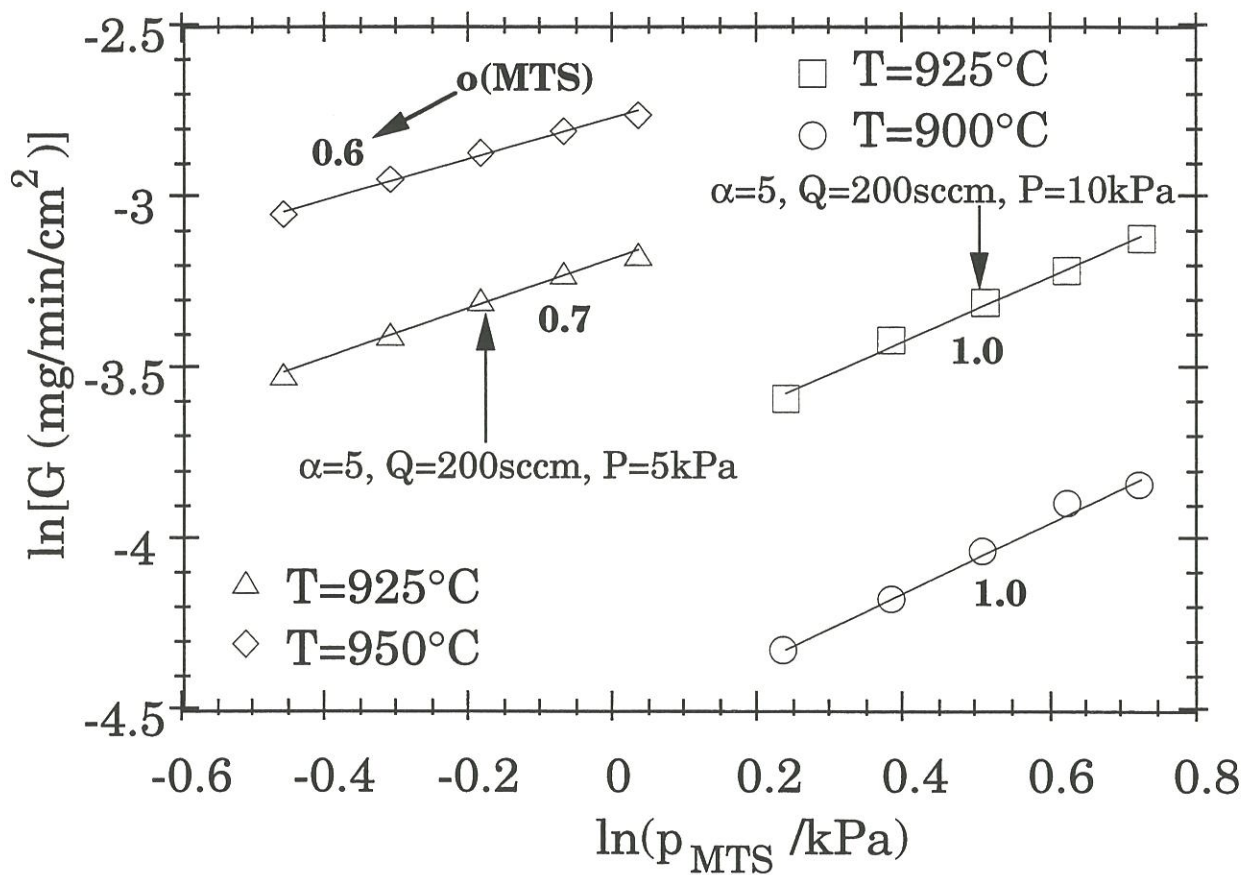


Fig. 6. Growth rate G as a function of initial partial pressure of MTS, p_{MTS} , for different total pressures P and temperatures T , starting from $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$ and $P=5\text{kPa}$ or $P=10\text{kPa}$.

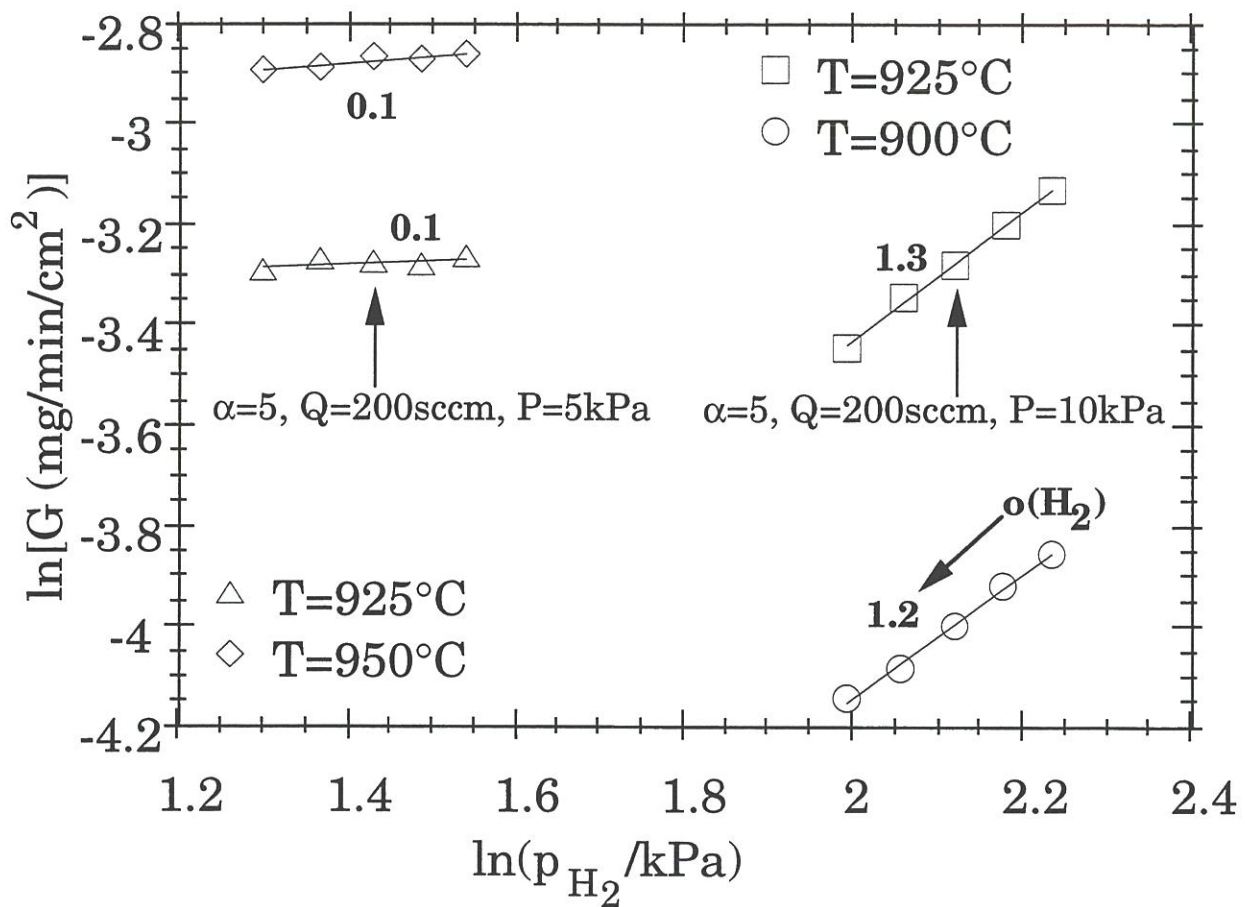


Fig. 7. Growth rate G as a function of initial partial pressure of hydrogen, p_{H_2} , for different total pressures P and temperatures T , starting from $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$ and $P=5\text{kPa}$ or $P=10\text{kPa}$.

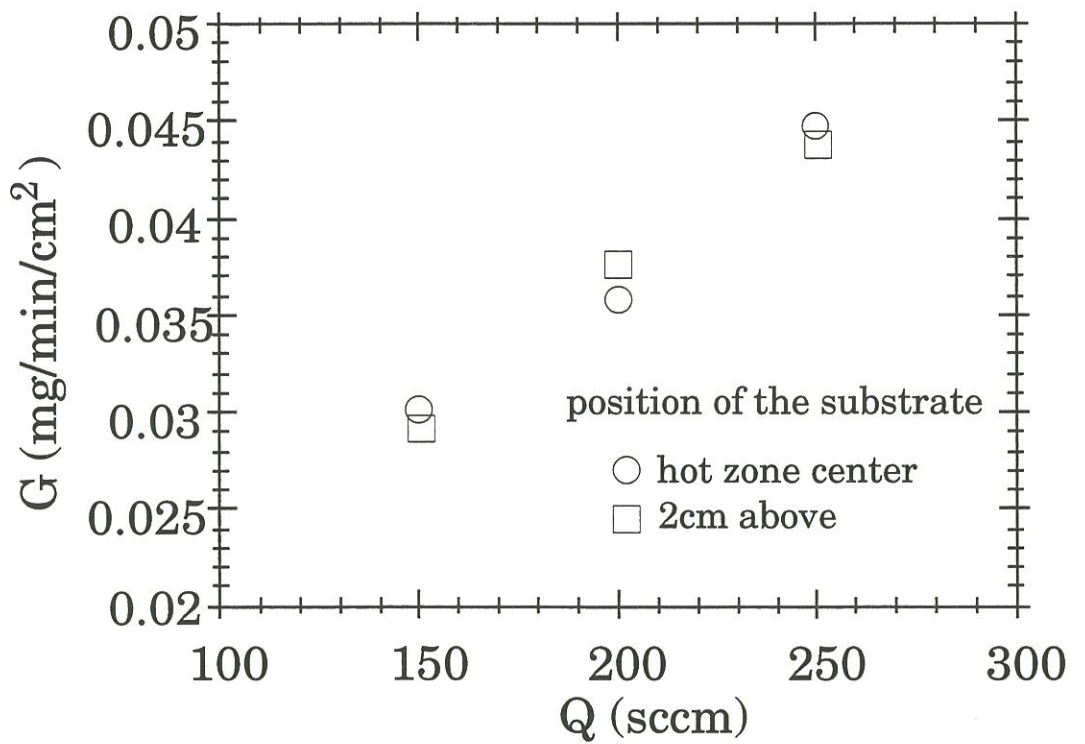


Fig. 8. Growth rate G for two different positions of the substrate (at the presumed center of the hot zone and 2cm above), $P=5\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$, $T=925^\circ\text{C}$, $\alpha=5$.

$E_a \approx 174 \text{ kJ/mol}$ at $P=10 \text{ kPa}$ and $T=925^\circ\text{C}$; $o(\text{Q}) \approx 0.1$, $o(\text{MTS}) \approx 0.9$ and $o(\text{H}_2) \approx 1.0$ at $P=10 \text{ kPa}$ and $T=900^\circ\text{C}$ - compare to fig. 1, 4, 6, 7). Moreover, the growth rates obtained by means of thickness measurements of deposits on fibers, for 925°C , 5 and 10 kPa, proved independent of the position of the substrate in our reactor (at least from 2 cm above the presumed center of the hot zone to the presumed center of the hot zone). From these results, we can conclude that the growth rate is independent of the residence time in the regions A and B.

4. Discussion.

In the domain of medium decomposition of MTS, two particular kinetic regions have been found : a low-pressure region A with very low total-pressure dependence and fair total-flow dependence of the growth rate, and a higher-pressure region B where the inverse relationship holds (fig. 1). In the same CVD reactor, other authors have found that samples grown under conditions of region A are polycrystalline (crystal size is hundreds of nm) and near stoichiometric SiC, or have a slight Si excess [17,19,20]. On the other hand, samples grown in the region B are nanocrystalline SiC (crystal size $<10 \text{ nm}$) with an important Si excess (up to atomic $\text{Si/C} \approx 7$). This could explain why the growth kinetics are very different in the regions A and B. The microstructures of both types of deposits are illustrated in detail in the paper of Loumagne et al. [20].

The transition between A and B is relatively sharp (fig. 1), and occurs at a pressure P_t . We recognize from fig. 1-3 that P_t increases with increasing Q, T, and falling α . This means that the transition from B (SiC/Si) to A (SiC) may be induced by increasing Q or T, or decreasing α .

In fig. 4, the apparent activation energy is close to zero at the transition pressure P_t . Such an "inhibition" of the growth rate with temperature is confirmed in fig. 5 : A minimum or an inflexion of the growth rate as a function of

temperature is observed at 885°C for 7kPa, 925°C for 8kPa and 955°C for 9kPa, that means, approximately at the temperatures for which $P_t=7, 8$ and 9kPa in fig.3 (i.e. $T=875, 900^\circ\text{C}$ for 7kPa, 925°C for 8kPa and 950°C for 9kPa). Thus, the "inhibition" of the growth rate with temperature already observed in [9,15,17,19] corresponds actually to the transition between the regions A and B.

The kinetic laws in each region are now examined. It may easily be seen that the following theoretical relation holds : $o(P)+o(Q)=o(\text{MTS})+o(\text{H}_2)$. The experimental orders for $P=5$ and 10kPa, $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$ and $\alpha=5$ (fig. 1, 3, 6 and 7) agree well with this equation. Resuming these results, we meet roughly the following kinetic laws:

for region A : $E_a \approx 200\text{kJ/mol}$, $o(P) \approx 0$, $o(Q) \approx 1$, $o(\text{MTS}) \approx 1$, $o(\text{H}_2) \approx 0$;

for region B : $E_a \approx 200\text{kJ/mol}$, $o(P) \approx 2$, $o(Q) \approx 0$, $o(\text{MTS}) \approx 1$, $o(\text{H}_2) \approx 1$.

The growth rate being independent of the residence time (fig. 8), we conclude that in the region A, the order $o(Q)$ corresponds to the order of the growth rate with respect to the gas velocity v_m , i.e. $o(v_m) = \partial \ln G / \partial \ln v_m \approx 1$. The order $o(P)$ in A is about zero since increasing P increases p_{MTS} and decreases v_m , both changes having opposite effects on the growth rate. For the same reason, the growth rate would not be affected if we changed only the partial H_2 flow rate Q_{H_2} (since for high enough α , we have approximately $Q_{\text{H}_2} \sim Q \sim p_{\text{MTS}}^{-1}$ for constant Q_{MTS} and P). This is exactly what has been observed by Besmann et al. [7] whose growth conditions seem to correspond to the region A (see [7] : $P=3.3\text{kPa}$, $T=1167\text{-}1245\text{K}$, $Q_{\text{H}_2}=250\text{-}1000\text{sccm}$, $Q_{\text{MTS}}=50\text{sccm}$, apparent activation energy $188(\pm 52)\text{kJ/mol}$). From this fact, they concluded to a zero order of the growth rate with respect to MTS. However, our results show that obviously, it is not possible to deduce this order from the only experiment where the partial H_2 flow rate is changed.

For the region B, we have $o(v_m) \approx 0$, which means that $o(P)$ is entirely due to the change of the partial pressures of MTS and H_2 when P is changed.

The result for region A is surprising since a gas velocity dependence of the growth rate is generally related to diffusion or convection controlled growth kinetics which are expected to exhibit low apparent activation energies. However, $E_a \approx 200 \text{ kJ/mol}$ in region A. Further theoretical considerations are necessary in order to find for each region a model explaining the experimental kinetic laws.

The sharpness of the transition between the kinetic regions A and B will now be examined. In fig. 1 for example, it is easy to say for each experimental point whether it belongs to the region A or to region B. In fig. 4, the transition is undoubtedly localized between $P=7$ and $P=9 \text{ kPa}$. We have performed other experiments which show that the transition is so abrupt that near the transition pressure P_t , transition may actually be induced by small perturbations [21]. This could explain the fact that for $P=7 \text{ kPa}$, $Q=200 \text{ sccm}$, $\alpha=5$, $T=900^\circ\text{C}$, the growth kinetics seem to belong to region B in fig. 3, but to region A in fig.5.

It is hard to imagine that such a "switch over" is exclusively due to changing gas phase composition as the total pressure changes in so small intervals. Therefore, the heterogeneous growth process should play a role in the orientation of the growth process running as in region A (SiC deposition) or as in region B (SiC/Si). It has been found experimentally that SiC deposits in A are polycrystalline, and SiC/Si ones (region B) nanocrystalline, with decreasing SiC crystal size as the ratio Si/C increases [17,20,22]. The crystallization state of the growing solid ("growing surface") may therefore be supposed to follow the same rule, and the nucleation behavior during growth should be quite different in the regions A and B. This fact suggests the following hypothesis :

The ratio of the number of nucleation sites for Si excess deposition to the number of nucleation sites for stoichiometric SiC deposition decreases with better crystallization of the SiC surface.

That means for example that even with a gas phase composition favorable for high Si excess deposition, no Si excess may actually be deposited if the growing SiC surface is well crystallized.

On the basis of this hypothesis, the sharp transition between the regions A and B may be explained as follows : In the low-pressure region A, the growing surface is crystallized well enough to prevent Si excess from being deposited since the gaseous Si bearing species find no nucleation sites for growth of Si excess. Then, with increasing total pressure, more and more Si bearing molecules appropriate for Si excess deposition are produced (for example SiCl_2 which may adsorb on certain Si surfaces as strongly as carbon species because of its two dangling bonds [22]). At a certain total pressure (P_t), the supersaturation of such Si species will become so high that a Si excess nucleus will randomly start growing even on a "bad" nucleation site. This growing nucleus will deteriorate the crystallization in its vicinity (preventing the neighboring SiC crystals from growing larger). According to our hypothesis, further Si excess nucleation will so be favored. New Si excess nucleus will form, deteriorating more and more the crystallization of the growing surface, and so on. In this way, a cascade will be induced at the pressure P_t , and more and more Si excess be deposited until the Si flow from the gas phase to the surface is again stationary. That means that a self-consistent solution of the system of relations "*Si excess deposition*=*f(surface crystallization, gas phase composition)*" and "*surface crystallization*=*f(Si excess deposition)*" will be achieved. The solution of this system may possibly not be absolutely sharp, due to perturbations of the growth process. This could explain in part the uncertainties in reproducing absolute values of the growth rate (especially in the region B of important Si excess deposition where the previous relations play a more important role than in the region A of deposition of nearly stoichiometric SiC).

The analogous explanation holds for the transition in the opposite direction (i.e., from B to A by lowering the total pressure). The "cascade" from B to A has in fact been observed indirectly by time-resolved growth rate measurements [21]. According to these measurements, the strong increase of the growth rate in the transition from B to A (fig. 1-5) could be explained with enhanced nucleation of SiC under conditions of A where the surface region is better crystallized. This shows that a priori reaction schemes probably fail in explaining certain features of experimental growth kinetics.

Obviously, the "cascade" may also be induced by changing surface crystallization as a growth parameter is changed (especially the temperature), and not necessarily by changing supersaturation of a gaseous Si bearing species.

An important consequence of our hypothesis has to be noted : if the surface crystallization is destroyed, important Si excess could be deposited even if growth occurs under conditions of region A, provided that the gas phase composition is appropriate. So, for example, in the region A, the deposition of important Si excess might occur in the initial stage of growth when the crystallization of the growing surface is yet weak, even if later, in the steady-state growth, the deposit is near-stoichiometric SiC. Studies are now under way in order to confirm experimentally this prediction.

5. Conclusion.

Under conditions of medium decomposition (10-90%) and not too low initial partial pressure of MTS, two regions of different growth kinetics have been found, a low-pressure region A, and a higher-pressure region B.

In A, the growth rate depends fairly on the total flow rate, and is practically independent on the total pressure, and in B, the inverse situation holds. In both

regions, the apparent activation energy is roughly equal to 200kJ/mol. Theoretical considerations are necessary to explain these growth kinetics for each region.

In A, near-stoichiometric polycrystalline SiC or SiC with a slight Si excess is deposited, in B, nanocrystalline SiC with an important Si excess grows. The transition between the regions A and B occurs abruptly at a total pressure P_t which increases with increasing temperature, increasing total flow rate and decreasing ratio of initial partial pressures of hydrogen and MTS. It has been shown that the often observed inhibition of the growth rate with temperature corresponds to the transition between the regions A and B.

A model which accounts for this sharp transition has been presented. It is based on the hypothesis that Si excess nucleation is inhibited with improving crystallization of the growing surface.

Acknowledgements.

This work has been supported by the French Ministry of Education and Scientific Research and by SEP through a grant given to A.J.

References.

- [1] L.M. Ivanovna and A.A. Pletouchkin, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, 3(10) (1967) 1817-1822, and 4(7) (1968) 1089-1093.
- [2] B.J. Choi and D.R. Kim, *J. Mat. Sci. Lett.* 10(1991) 860-862.
- [3] A.W.C. Van Kemenade and C.F. Stemfort, *J. of Crystal Growth*, 12(1972) 13-16.
- [4] T.M. Besmann, B.W. Sheldon and M.D. Kaster, *Surf. Coat. Technol.*, 43/44(1990) 167-175.
- [5] D. Neuschütz and F. Salehomoun, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 250(1992) 41-46.
- [6] M.G. So and J.S. Chun, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6(1) (1988) 5-8.

- [7] T.M. Besmann and M.L. Johnson, Proc. Third Intl. Ceramic Materials and Components for Engines, Las Vegas NE, 1988. Ed. by V.J. Tennery, American Ceramic Society, Westerville OH, (1989) 443-456.
- [8] G. Schoch, W. Fritz and E. Fitzer, Contrat Euram MA1E/0018/C.
- [9] F. Langlais and C. Prébendé, Proc. 11th Intl. Conf. on CVD, K.E. Spear & G.W. Gullen eds. , The Electrochemical Soc., Pennington, (1990) 686-695.
- [10] L. Aggor and W. Fritz, Chem.-Ing.-Technik 43(1971) 472.
- [11] D.V. Fedoseev, V.P. Dorokhovich, A.V. Lavrent'ev, O.I. Zadoroshnyi and I.G. Varshavskaya, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 12(10), (1976) 1796.
- [12] K.E. Brennfleck, G. Fitzer, G. Schoch and M. Dietrich, Proc. Ninth Int. Conf. on CVD 1984, McD. Robinson et al., eds. (Pennington NJ: The Electrochemical Society 1984) 649-662.
- [13] T.M. Besmann, B.W. Sheldon, T.S. Moss III and M.D. Kaster, J. Am. Ceram. Soc. 75[10] (1992) 2899-903.
- [14] F. Loumagne, F. Langlais and R. Naslain, Journal de Physique IV, Colloque C3, supplément au Journal de Physique II, vol. 3 (août 1993) 527-533.
- [15] F. Langlais, C. Prébendé, B. Tarride, R. Naslain, Journal de Physique, Colloque C5, supplément au Journal de Physique N°5 , vol. 50 (mai 1989) 93-103.
- [16] A. Josiek and F. Langlais, submitted to J. Crystal Growth.
- [17] F. Loumagne, Doctor thesis, N°1044, Université Bordeaux I, Dec. 17th, 1993.
- [18] R. Fédou, F. Langlais and R. Naslain, Journal of Mat. Sci. and Processing, 1(2) (1993) 61-73.
- [19] C. Prébendé, Doctor Thesis, N°347, Université Bordeaux I, Sept. 12th, 1989.
- [20] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dorignac, J. Sevely, Thin Solid Films, 254(1995) 75-82.
- [21] A. Josiek and F. Langlais, submitted to Advanced Materials / Chemical Vapor Deposition.

[22] D. Lespiaux, Doctor Thesis, N°766, Université Bordeaux I, May 15th, 1992.

**BIII. A Study of the Transition between Growth of
Stoichiometric and Silicon-excess Silicon Carbide
by CVD in the System MTS/H₂.**

Annexe BIII.

Soumis à Advanced Materials CVD :

A Study of the Transition between Growth of Stoichiometric and Silicon-excess Silicon Carbide by CVD in the System MTS/H₂.

A. Josiek*, F. Langlais and X. Bourrat

Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR47, CNRS-SEP-UBI),

Domaine Universitaire, 3, Allée de La Boétie, 33600 Pessac, France.

Fax : (+33) 56 84 12 25.

Keywords : SiC, CVD, crystal growth, nucleation, initial stage of growth.

Abstract.

Under conditions of medium decomposition of MTS (10-90%), a transition between region A (growth of nearly stoichiometric SiC) and region B (Si-excess SiC deposition) may be induced by the variations of total flow rate, total pressure or temperature in relatively small intervals. After the modification of one of these parameters, the growth rate reaches rapidly a new stationary value unless the modification leads to a transition from B to A. In this case, the growth rate increases during a transient stage before reaching the steady-state mode. A growth model is presented which explains these observations. A TEM study confirms a prediction of this model.

1. Introduction.

Silicon carbide (SiC) being a promising material for electronic and mechanical applications, the chemical vapour deposition (CVD) of SiC has been widely

studied. In particular, numerous attempts were made to explain correlations between experimental deposition parameters, growth kinetics and properties of the grown material [1,2].

In the system methyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3 or MTS)/ hydrogen (H_2), a great variety of experimental results have been published by now. It has been shown that at sufficiently low temperature and sufficiently high dilution of MTS in the H_2 carrier flow, the deposited material is either nearly stoichiometric SiC or contains an excess of Si [3-9]. Under such conditions, two regions of different growth kinetics have been detected, a low-pressure region (A) and a higher-pressure region (B) [10] as evidenced in fig. 1 (reproduced from [10]) where G is the massic growth rate per unit surface area, $\alpha = p_{\text{H}_2}/p_{\text{MTS}}$ the ratio of the initial partial pressures of H_2 and MTS, P the total pressure, T the temperature and Q the total flow rate in sccm (standard cubic centimeter per minute), the residence time being typically one tenths of a second. Under the conditions of fig. 1, the decomposition of MTS along the hot zone of the reactor is thought to be of the order of 10-90%, according to mass spectrometric studies [9,11]. The growth rate is practically independent of the total pressure and depends fairly on the total flow rate in region A, whereas in the region B, the opposite relation is observed (fig. 1). In the region A, nearly stoichiometric polycrystallized SiC is deposited (crystal size is hundreds of nm), and in the region B nanocrystallized SiC is formed with an important excess of Si (crystal size $<10\text{nm}$ and atomic ratio Si/SiC up to 7) [3,9].

Fig. 1 shows that the transition between the kinetic regions A and B is rather abrupt, and occurs at a pressure P_t which increases with increasing flow rate Q and increasing temperature T . Therefore, a transition from one kinetic region to the other may be induced by changing one of the parameters Q , T or P in relatively small intervals.

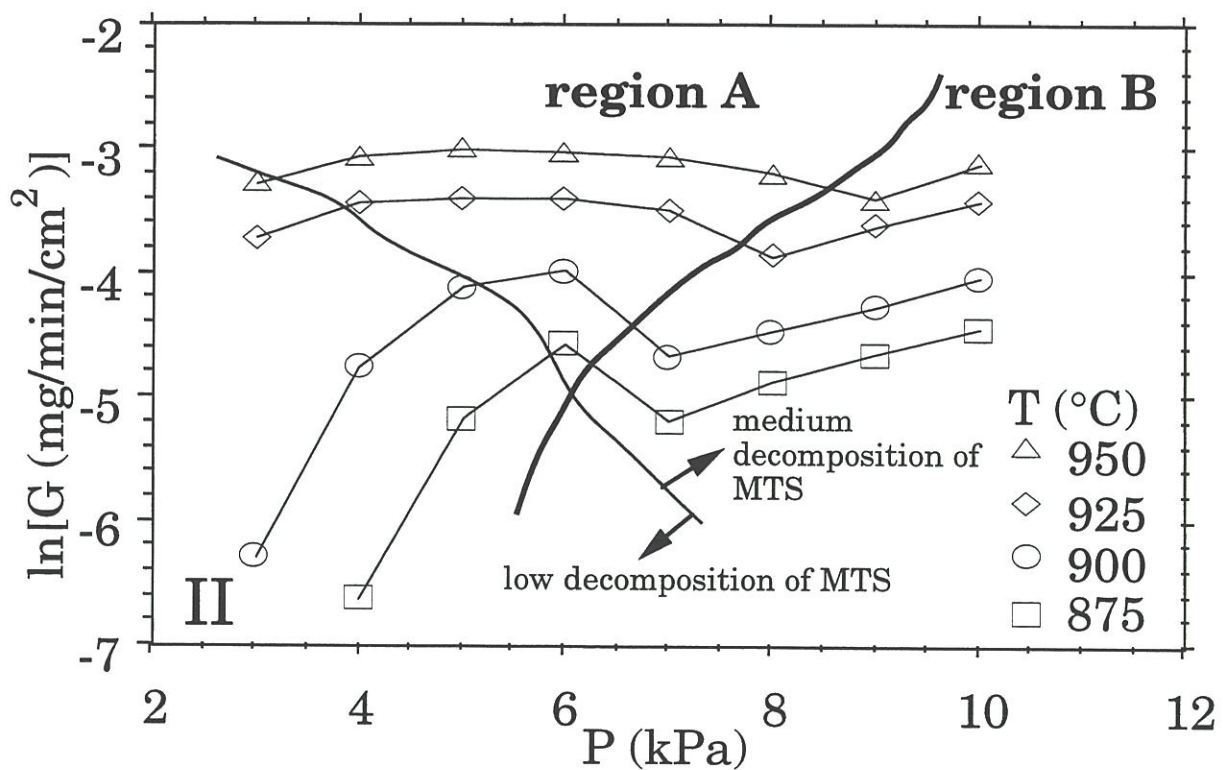
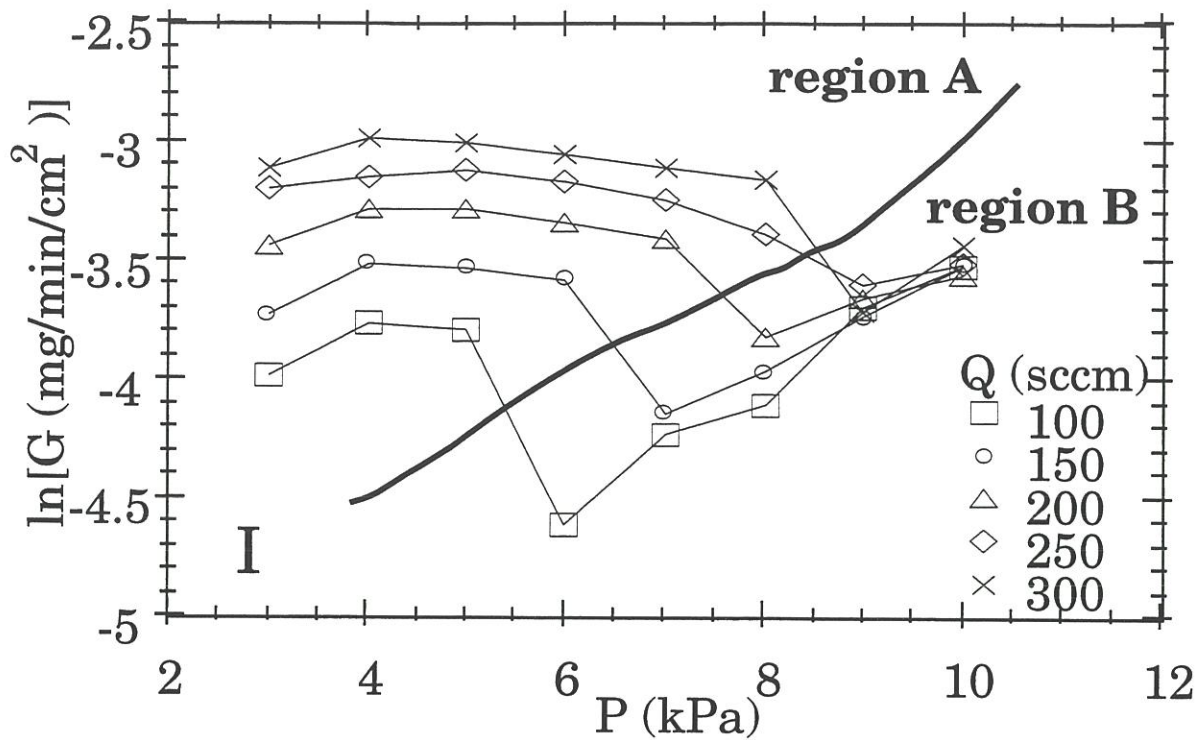


Fig. 1. Growth rate G as a function of total pressure P for different total flow rates Q , and $T=925^\circ\text{C}$, $\alpha=5$ (I), and for different ratios a of initial partial pressures of hydrogen and MTS, and $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$ (II) (from [10]).

In the present paper, we will study the variations of the growth rate with time when one of these parameters Q,T,P is changed rapidly. This may be particularly interesting if this change leads to the transition from region A to B or vice versa since the microstructure and composition of the deposit should then be considerably modified (from SiC to SiC/Si or vice versa).

2. Experimental.

The experiments have been performed with a hot-wall CVD reactor. A vertical cylindrical silica tube (inner diameter 3.4cm) has been used as deposition chamber. Details on the apparatus are reported elsewhere [8,12]. The MTS mass flow was controlled directly by evaporating MTS through a mass flowmeter.

The reactive hot zone in the tube was about 7-8cm long, and the temperature of the isothermal zone was about 25K lower than the susceptor temperature T_{susc} [11] which latter was experimentally controlled. The temperatures T reported here equal to $T=T_{\text{susc}}-25\text{K}$.

For typical experimental conditions ($Q=200\text{sccm}$, $T=925^\circ\text{C}$, $P=10\text{kPa}$, $\alpha=5$), the flow was laminar (Reynolds number ≈ 10) and the mean gas velocity in the hot zone about 20cm/s which resulted in a residence time of the order of one tenth of a second.

The substrate was a 0.1 cm thick circular graphite plate of 1cm diameter on which SiC was previously deposited by CVD. It was suspended with its center 2cm above the presumed center of the hot zone, the circular faces of the plate being parallel to the gas flow.

The mass of the suspended substrate in the reactor was measured in situ by means of a microbalance, and it was recorded at intervals of less than one second. The resolution of the used microbalance was 10^{-6}g . The growth rate G' (mass gain

per unit time) as a function of time t was derived by averaging the obtained mass gain over 60s (from $t-30s$ to $t+30s$).

The time-resolved growth rate was measured according to the following experimental procedure : deposition was started under given conditions $s_1=(Q_1,T_1,P_1,\alpha)$ (in this paper, $\alpha=5$ is fixed), and carried out until the growth rate $G'(t)$ has reached a stationary value G_1 . Then, without interrupting the flow of H_2 and MTS, one of the parameters Q,T,P was changed rapidly to another value Q_2, T_2 or P_2 . The deposition was carried on under these new conditions s_2 ($= (Q_2,T_1,P_1,\alpha)$ for example) until $G'(t)$ reaches a new stable value G_2 . Then one parameter could be changed again etc. During the whole procedure, the growth rate $G'(t)$ was recorded continuously. The conditions s_1 and s_2 may belong to the kinetic regions A or B. All four types of transitions were examined by this way : $A \rightarrow A, A \rightarrow B, B \rightarrow A$ and $B \rightarrow B$.

3. Results.

First, at $P=8kPa, T=925^\circ C$, the growth rate $G'(t)$ was measured for the three "transitions" $Q=150 \rightarrow 200 \rightarrow 250 \rightarrow 300sccm$ which correspond to the kinetic regions $B \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow A$ (see fig. 1). Only a few seconds were needed to change Q from one value to the other. The variations of the measured growth rate G' are shown as a function of time for the three "transitions" in fig. 2. The singular domains are due to the transient hydrodynamic effect on the microbalance measurement of the suspended substrate mass. Their extension corresponds to the 60s over which the mass gain has been averaged to obtain the growth rate $G'(t)$. It may be clearly seen that for the modifications $150 \rightarrow 200$ and $250 \rightarrow 300sccm$ which do not induce a transition from one kinetic region to the other (fig. 1), the growth rate $G'(t)$ reaches rapidly a new stable value after the total flow rate Q has been changed. On the other hand, when Q has been changed from 200 to 250sccm, which leads to a

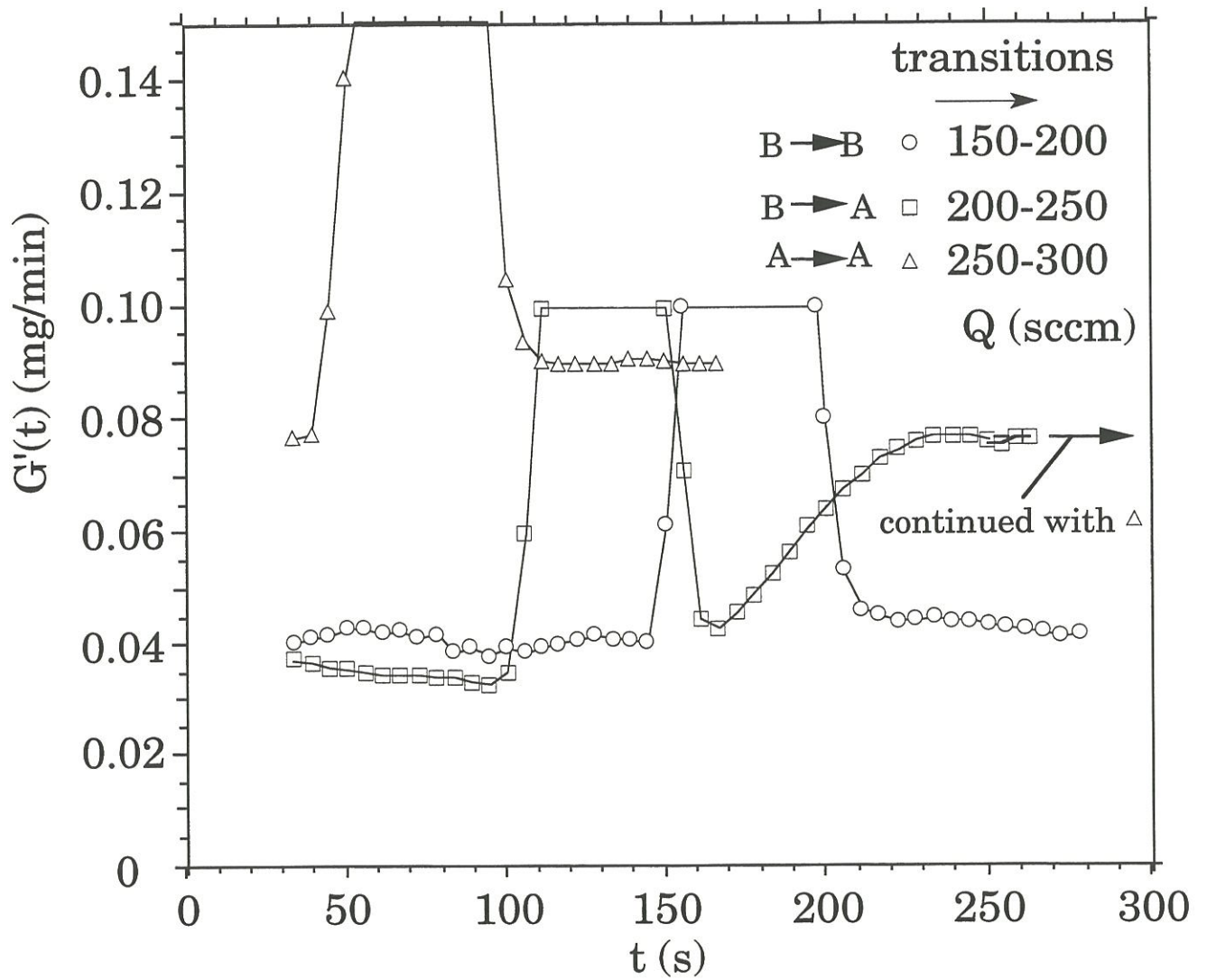


Fig. 2. Behavior of the growth rate $G'(t)$ with time during transition $Q=150 \rightarrow 200 \rightarrow 250 \rightarrow 300$ sccm (B \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow A), $T=925^\circ\text{C}$, $P=8\text{kPa}$, $\alpha=5$.

transition $B \rightarrow A$ (fig. 1), $G'(t)$ increases during more than one minute before reaching a steady state. From the measured growth rates, it can be deduced that the thickness of the film deposited during the transient stage is about 100-200nm.

The transitions $B \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow A$ were also studied, induced by total pressure variations $P=9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6$ kPa with $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200$ sccm, as shown in fig. 3. P was also changed in a few seconds. Similar singularities were observed. Fig. 4 shows the same transitions induced by the temperature variations $T=895 \rightarrow 915 \rightarrow 935 \rightarrow 955^\circ\text{C}$ with $P=8$ kPa, $Q=200$ sccm. T has been increased at a rate of 30K/min. Therefore, the recording of mass was not continuous as in fig. 2 and 3 but was interrupted during the temperature ramp, and continued as soon as T has reached its new value. Finally, the experiment of fig. 2 was performed in the reverse direction, that is $Q=300 \rightarrow 250 \rightarrow 200 \rightarrow 150$ sccm ($A \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow B$). The results are represented in fig. 5. The figures 2-5 show that a transient stage is only found when a deposit of region B is covered with a deposit of region A. In this transition $B \rightarrow A$, the growth rate *increases* after the modification of the parameter (fig. 2-4).

4. Discussion.

The transient stage observed in the transition $B \rightarrow A$ induced by the change of Q , P or T , is related to a critical value of these parameters (fig. 2-4) which confirms the found sharp transition between both regions in the kinetic diagrams (fig.1).

Since the transient stage is only observed in the transition $B \rightarrow A$, but not in the inverse direction (fig. 2-5), it should be due to distinct surface morphologies and microstructures of the deposits grown in region A (SiC) and B (SiC/Si). Moreover, the variations of the gas phase are expected not to be dramatic enough as to explain solely the sharpness of the transition between the kinetic regions A and B [13,14].

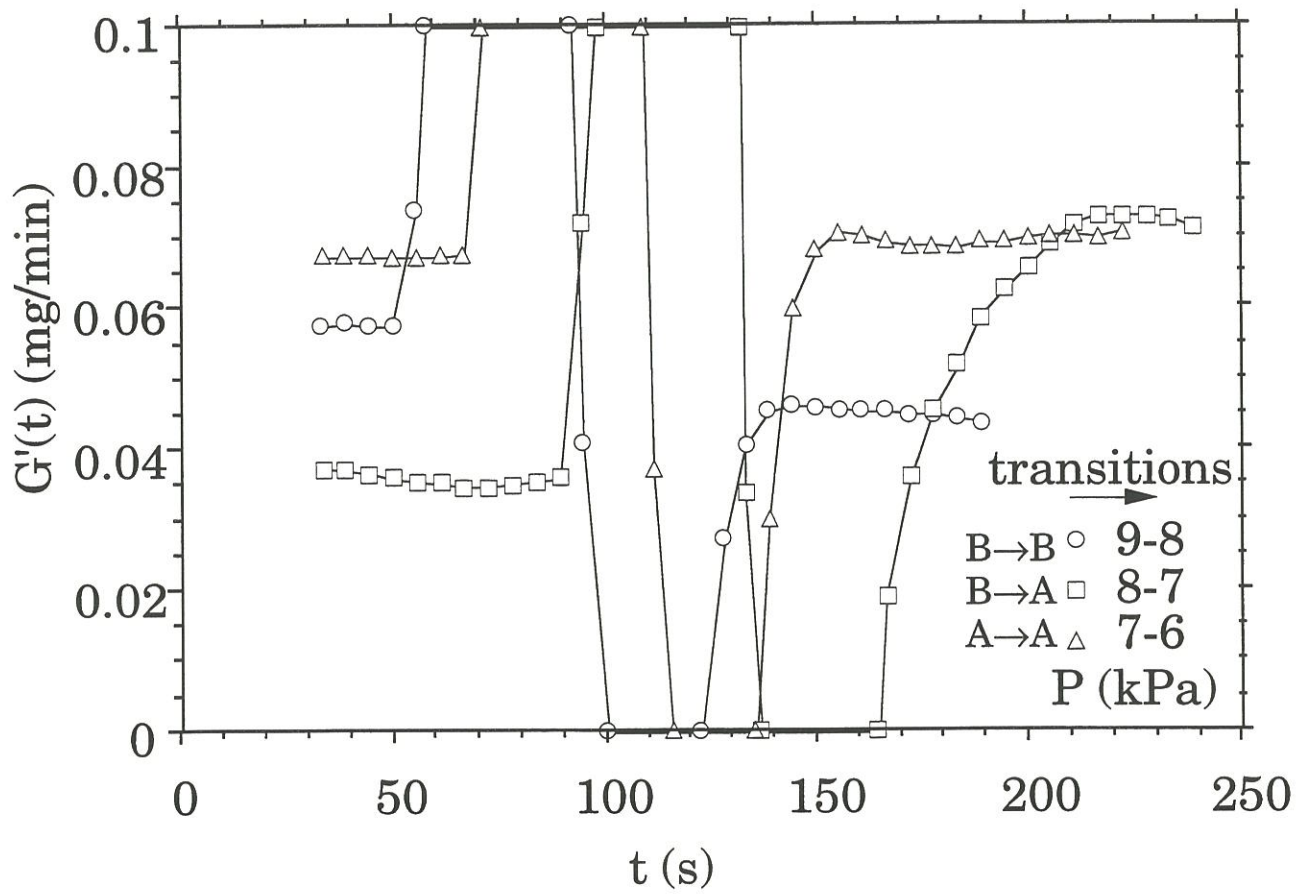


Fig. 3. Behavior of the growth rate $G'(t)$ with time during transition $P=9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6$ kPa (B \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow A), $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200$ sccm, $\alpha=5$.

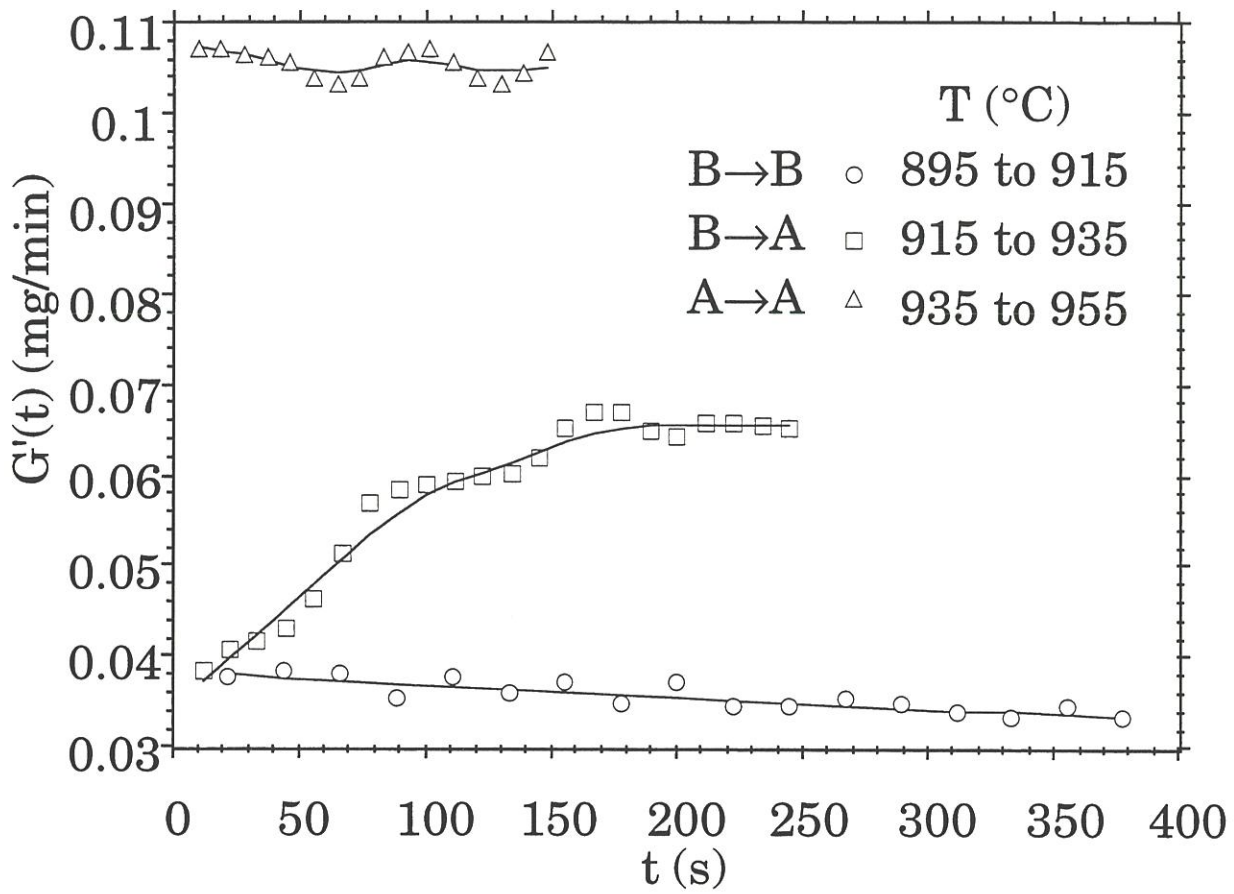


Fig. 4. Behavior of the growth rate $G'(t)$ with time during transition $T=895 \rightarrow 915 \rightarrow 935 \rightarrow 955^\circ\text{C}$ (B \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow A), $P=8\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$, $\alpha=5$.

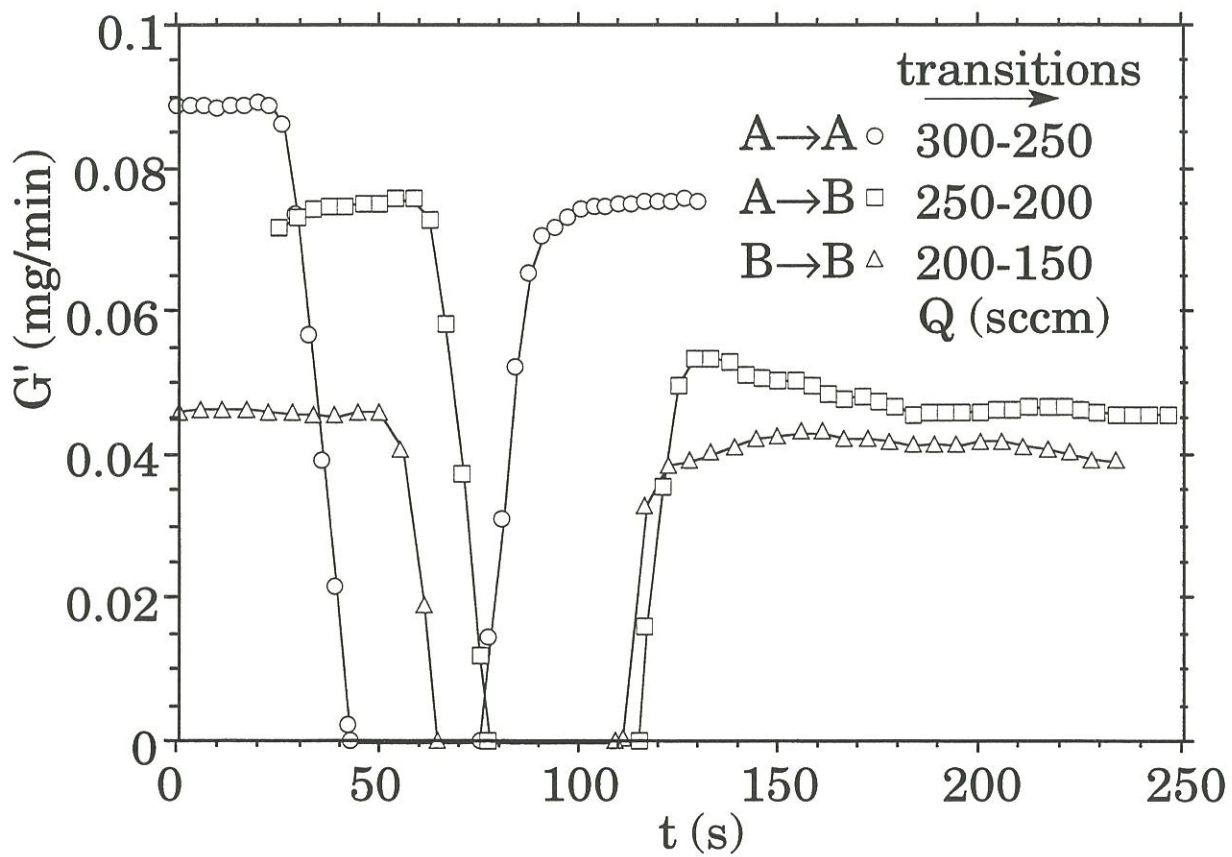


Fig. 5. Behavior of the growth rate $G'(t)$ with time during transition $Q=300 \rightarrow 250 \rightarrow 200 \rightarrow 150$ sccm (A→A→B→B), $T=925^\circ\text{C}$, $P=8\text{kPa}$, $\alpha=5$.

As it has been observed, the microstructure and composition of SiC deposits are strongly related : The crystal size decreases with increasing Si excess in the deposit [3,9]. We suppose that this is valid also for the material region near the surface of the deposit *during* growth. As a consequence, the following hypothesis can be proposed :

The deterioration of the crystallization state of the surface region of the growing material favors the deposition of Si-excess (for example it increases the ratio of the number of suitable nucleation sites for Si-excess deposition and that for growth of SiC crystals), and vice versa, *Si excess deposition favors the deterioration of the crystallization of the surface region* (Si nuclei preventing neighboring SiC crystals from growing larger).

With such an equivalence, the sharp transition between both kinetic region may be explained as follows :

For conditions in region A, even if the gas phase composition is favorable for high Si-excess deposition, the surface region is crystallized well enough to prevent Si-excess from being deposited since there are no appropriate nucleation sites for Si-excess growth. Changing one growth parameter (Q,P,T) in order to move to region B could increase the supersaturation of gas phase species which favors Si-excess deposition (or deteriorate the crystallization of the surface region by decreasing the temperature) so that finally a small quantity of Si-excess may randomly be deposited, even on a "bad" nucleation site. This leads to the deterioration of the crystallization in the vicinity of the Si-excess nuclei preventing neighboring SiC crystals from growing larger. This deterioration of the crystallization favors the deposition of more Si-excess, for example by creating more favorable nucleation sites for Si-excess deposition or making nucleation for growth of SiC crystals more difficult. The deposition of more Si-excess causes a further deterioration of the crystallization, creating more Si-excess nucleation

sites and so on. In this way, a "cascade" has been started by changing a parameter going from A to B. The deposition of more and more Si-excess with respect to SiC deposition will be stopped when a steady-state growth mode is achieved again.

A similar explanation holds when a transition from region B to region A is induced. Hereby, with decreasing Si-excess deposition, the crystallization of the surface region of the growing material is improved. This should be a gradual process with SiC nucleation, SiC crystals growing larger, coalescing etc. The deposition of a film of a certain thickness should be necessary until the crystallization and the Si/C composition of the surface region of the growing material become those corresponding to the steady-state growth mode of SiC in the region A. On the contrary, Si-excess deposition on a well-crystallized SiC surface may lead to a poorly crystallized surface region and steady-state growth after the deposition of a relatively thin SiC/Si film. The steady-state growth mode should therefore be achieved much faster in the growth of SiC/Si (B) on SiC (A) than in the growth of SiC (A) on SiC/Si (B). This explains why a clear transient stage in the growth rate $G'(t)$ has been detected for the transition B→A but not for A→B (fig. 2-5).

The observation that in the transition B→A the growth rate $G'(t)$ increases after the modification of the parameter before reaching the steady-state mode (fig. 2-4), could be attributed to a higher SiC nucleation rate as the surface region becomes better crystallized, so increasing the growth rate. This is in agreement with the fact that SiC nucleation is usually inhibited on amorphous surfaces [15,16], and explains also the strong increase of the steady-state growth rate in the transition from B to A (fig. 1). This shows that a priori chemical reaction schemes probably fail in explaining certain features of experimental growth kinetics.

According to our model, near the transition region, the absence or presence of nucleation sites which allow Si-excess deposition to start, may control whether growth continues towards SiC or SiC/Si deposition, and so, whether kinetics of steady-state growth are that of region A or of region B. Hence, even subtle aspects of the substrate surface may have considerable influence on the growth kinetics and the microstructure of the grown material. Concerning the microstructure, this has already been supposed by Sheldon et al. on the basis of the observation that SiC nucleation occurs only at certain types of defects in the substrate [15].

5. TEM study.

From the presented model, it may be predicted that, for fixed parameters (Q,P,T, α), much more Si-excess may be deposited in the initial stage of growth when crystallization is not yet advanced than in the steady-state growth mode with a better crystallization provided that the gas phase composition permits Si-excess deposition. In particular, near the transition between both regions A et B, the gas phase should be favorable for high Si-excess deposition, even under conditions of region A. In order to confirm this prediction, we have carried out a deposition under the conditions Q=200sccm, P=7kPa, T=925°C, $\alpha=5$ (in A, but near the transition - see fig. 1). The substrate was SiC deposited on a Nicalon fiber (a Si-C-O ceramic fiber from Nippon Carbon, Japan).

A transmission electron microscope (TEM, we used a Philips CM30ST) bright field contrasted image of the cross section of the fiber is shown in fig. 19, section II.4.4 of this thesis. The fiber has been mechanically thinned, then ion-melted using a GATAN DuoMill. It may be seen that the crystallization is poor in the initial stage of growth (point i) before reaching the steady-state growth mode with much better crystallization (point s): black and white zones are

polycrystalline SiC (substrate and "steady-state growth" zone), black specks are SiC crystals, gray zones are nanocrystallized Si-excess SiC ("initial stage" layer).

The bulk plasmon energy E_p has also been measured in roughly regular intervals along the growth direction from the region close to point i to that close to point s in fig. 19, section II.4.4 of this thesis, for two different starting positions. The probe diameter was about 100nm. As electron energy-loss spectroscopy analyses (using the one-electron energy-loss spectra) show [16,17], there is an approximately linear dependence between the total atomic Si content in Si-excess SiC, and E_p . That means $\text{at\%Si} = 50 * (1 + (22.5\text{eV} - E_p) / 5.8\text{eV})$ where 22.5eV is the measured bulk plasmon energy of SiC and $22.5 - 5.8 = 16.7\text{eV}$ that of silicon. With this formula, the total atomic Si content in the deposit has been estimated along the growth direction (fig. 7). The points i and s corresponds approximately to those shown in fig. 19, section II.4.4 of this thesis. It is confirmed that in the initial stage of growth where crystallization has not yet started, much more Si-excess is deposited than in the later growth. This shows that near the transition, the gas phase is in fact favorable for Si-excess deposition, even under conditions of region A. However, the conditions (200sccm, 925°C, 7kPa, $\alpha=5$) belonging to region A, the concentration of reactive Si species in the gas phase is not high enough to prevent better crystallization and inhibition of Si excess nucleation as growth continues (fig. 19, section II.4.4 of this thesis, and fig. 7, from point i to s). The effect shown in fig. 7 would even be stronger using a smaller probe.

Another deposit has been carried out under the same conditions as in fig. 19, section II.4.4 of this thesis, but with a lower pressure, i.e. $P=5\text{kPa}$. These new conditions are again in A, but further from the transition between A and B (see fig. 1). According to our model, the gas phase concentration of species favouring Si-excess deposition, should then be lower and the crystallization process easier to overcome the nanocrystallizing Si excess deposition as growth continues. In fact,

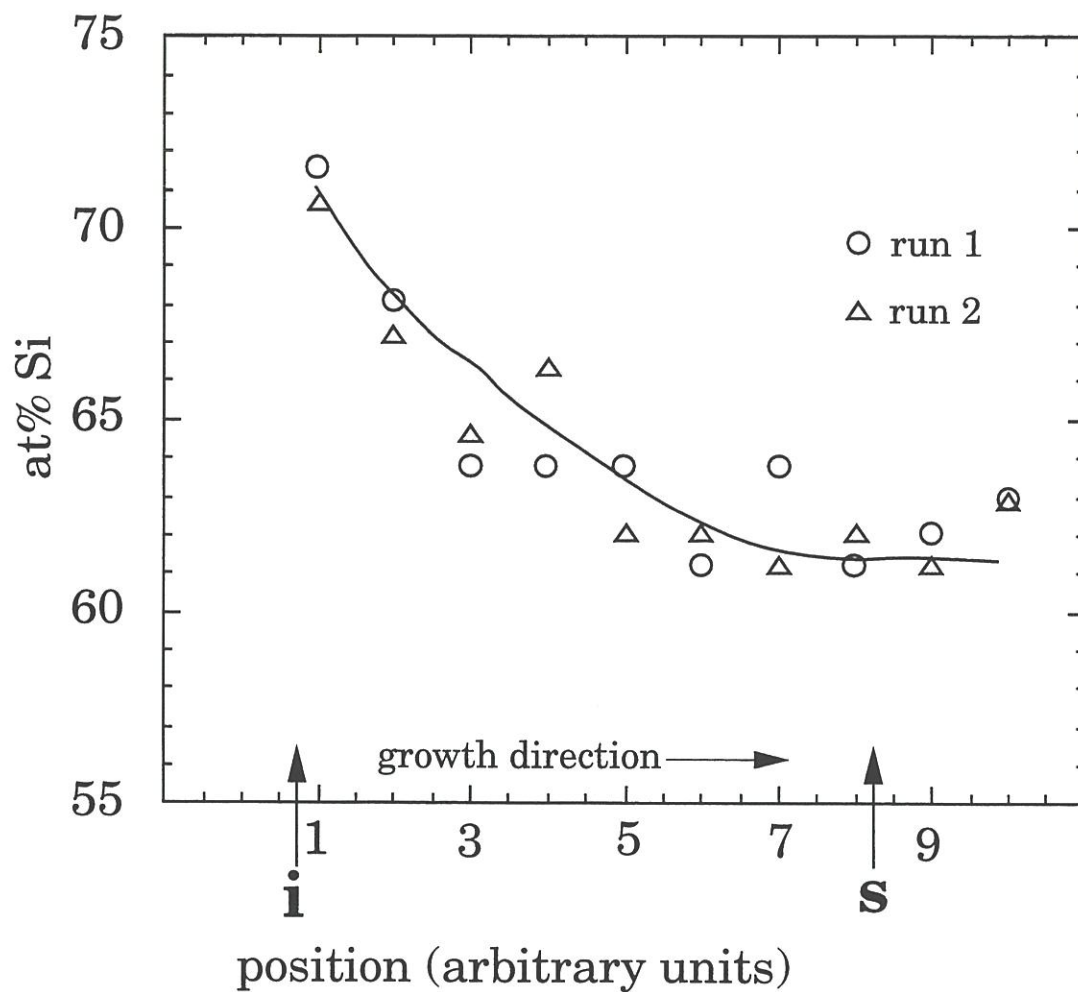


Fig. 7. Total atomic Si content along growth direction in the deposition of SiC on SiC (see fig. 19, section II.4.4 of this thesis). The solid line is only to visualize the result.

it may clearly be seen in fig. 21, section II.4.4 of this thesis, that the layer corresponding to initial stage of growth and exhibiting weak crystallization, is smaller than that in fig. 19, section II.4.4 of this thesis.

6. Conclusions.

The variations of the growth rate with time were studied when one of the parameters Q, P, T is changed in small intervals. It comes out that the growth rate reaches very rapidly a new stationary value after the parameter has been changed unless this change leads to a transition from the kinetic region B (deposition of nanocrystalline SiC together with an important Si-excess) to another kinetic region A (deposition of nearly stoichiometric polycrystalline SiC). In this case, the growth rate passes a transient stage, in increasing after the modification of the parameter before reaching a stationary value.

These observations confirm the abrupt transition between both kinetic regions, as well as the fact that deposits grown under conditions of region A or B have distinct microstructures. The hypothesis that better surface crystallization inhibits the nucleation of Si-excess, and vice versa, explains the experimental observations. It turned out that subtle aspects of the substrate surface may control the growth kinetics and microstructure of the grown material.

A TEM study has confirmed the model prediction that much more Si excess may be deposited in the initial stage of growth when crystallization is not yet advanced than in the steady-state growth with better crystallization, even if the parameters (Q, P, T, α) are fixed. In this case, the crystallization proved to overcome easier for conditions (Q, P, T, α) which are farther from the transition between A and B.

Acknowledgments.

This work has been supported by the French Ministry of Education and Scientific research and by SEP through a grant given to A. Josiek.

The authors wish to thank M. Alrivie for preparing the deposit sample for the TEM studies.

References.

- [1] J. Schlichting, Powder Metallurgy International, 12[3] (1980) 141-147.
- [2] J. Schlichting, Powder Metallurgy International, 12[4] (1980) 196-200.
- [3] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dorignac, J. Sevely, Thin Solid Films, 254(1995) 75-82.
- [4] J. Chin, P.K. Gantzel and R.G. Hudson, Thin Solid Films, 40(1977) 57-72.
- [5] B.J. Choi and D.R. Kim, J. Mat. Sci. Lett. 10(1991) 860-862.
- [6] T.M. Besmann, B.W. Sheldon and M.D. Kaster, Surf. Coat. Technol., 43/44(1990) 167-175.
- [7] D. Neuschütz and F. Salehomoun, Mat. Res. Symp. Proc., 250(1992) 41-46.
- [8] C. Prébendé, Doctor Thesis, N°347, Université Bordeaux I, Sept. 12th, 1989.
- [9] F. Loumagne, Doctor thesis, N°1044, Université Bordeaux I, Dec. 17th, 1993.
- [10] A. Josiek and F. Langlais, accepted for publication in Advanced Materials / Chemical Vapor Deposition.
- [11] A. Josiek and F. Langlais, submitted to J. of Crystal Growth.
- [12] R. Fédou, F. Langlais and R. Naslain, Journal of Mat. Sci. and Processing, 1(2) (1993) 61-73.
- [13] S.V. Sotirchos and G.D. Papasouliotis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 250(1992) 35.
- [14] G.D. Papasouliotis and S.V. Sotirchos, J. Electrochem. Soc., 141(1994) 1599.

- [15] B.W. Sheldon, T.M. Besmann, K.L. More, T.S. Moss, *J. Mater. Res.*, 8[5] (1993) 1086-1092.
- [16] D. Lespiaux, Doctor thesis, N°766, Université Bordeaux I, May, 15th, 1992.
- [17] D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm and J. Sevely, submitted to the "Journal of Material Science".

**BIV. Nonstoichiometry and Nanocrystallization of
Silicon-rich Silicon Carbide Deposited by
Chemical Vapor Deposition.**

Annexe BIV.

Accepté pour publication dans Journal of Crystal Growth :

Nonstoichiometry and Nanocrystallization of Silicon-rich Silicon Carbide Deposited by Chemical Vapor Deposition

A. Josiek

Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR47, CNRS-SEP-UBI),

Domaine universitaire, 3, allée de la Boétie, 33600 Pessac, France.

Abstract.

Silicon carbide (SiC) deposited by chemical vapor deposition (CVD) from methyltrichlorosilane (MTS)/H₂ was often found to be silicon-rich and micro- or nanocrystalline. We address here the question whether the excess silicon would be localized inside the small SiC crystals contained in the deposit or not. We performed semi-empirical total-energy calculations and free-energy estimations which show that excess Si atoms should not be localized inside a finite SiC crystal. This is essentially due to the difference between the Si-Si and Si-C σ -overlaps of sp³ hybrids for a given nearest-neighbor distance. Comparison of a crystallographic equation with experimental results from CVD materials suggests that the SiC nanocrystals be of maximum size allowing all excess Si atoms to be localized at the border of the crystals, provided that there are no Si crystals in the deposited material.

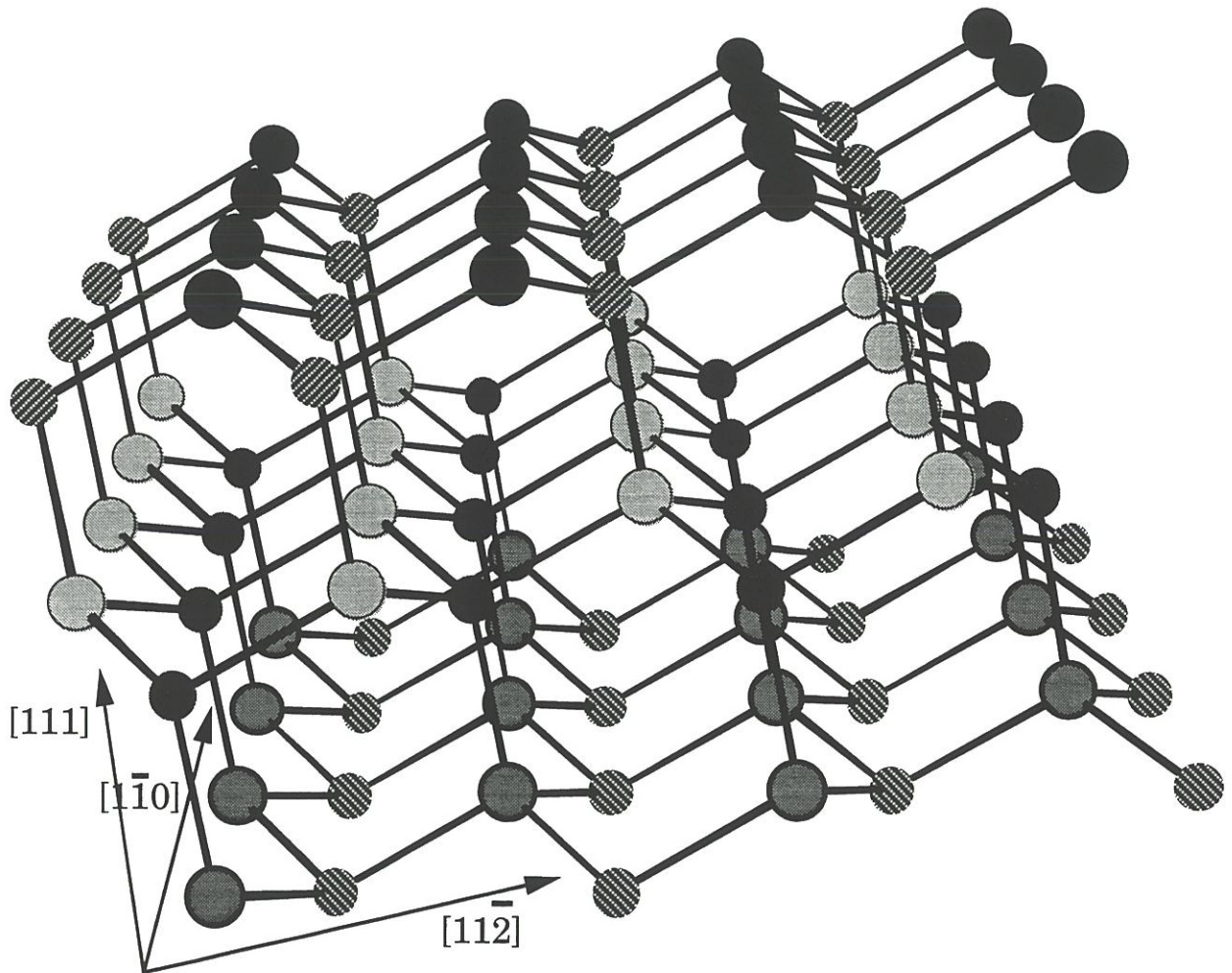
1. Introduction.

Silicon-rich silicon carbide (SiC) which is nanocrystallized as transmission electron microscopy (TEM) studies let suppose was obtained by chemical vapor

deposition (CVD) from methyltrichlorosilane (MTS)/H₂ [1,2]. Such Si-excess SiC films are potential candidates for interphases in composite materials since they are less brittle than polycrystalline nearly stoichiometric SiC (crystal size from 100nm to 1 μ m). Nanocrystallized materials are in fact expected to exhibit high plasticity [3]. As Birringer [3] pointed out, nanocrystallized materials consist of randomly oriented crystals with a size of a few nanometer (typically 1-10nm), and of an important part of grain boundaries (up to 50 vol. per cent). Considering the Si-rich SiC deposit, the first question that appears is whether the Si excess is localized inside the individual crystals or in the boundary network. According to the thermodynamical phase diagram, Si-rich SiC material is made of two phases, but usually CVD films are not under equilibrium, and the Si excess deposited simultaneously with SiC may not agglomerate to form Si crystals because of local energy barriers. In the present paper, we will try to answer the question of the localization of the Si excess i) by means of total energy calculations, ii) by estimations of the free-energy of an individual crystal using the results of i) and an expression for the configurational entropy, and iii) by comparing crystallographic arguments to experimental estimations of nanocrystal size and Si/C ratio of CVD SiC-based materials. A correlation between the size of the individual SiC nanocrystals and the Si/C composition of the deposits will be established which could permit a better control of the nanostructure of Si-rich SiC films deposited by CVD.

2. Total energy calculations.

We represent an individual crystal in the nanocrystallized SiC deposit by a small zinc-blende-type crystal of given size $N_x M_x P$ (fig. 1). The number P of layers perpendicular to the [111] axis is defined to be odd, and the atoms of both outer of these layers have each exactly one bond directed along [111] or [-1-1-1] away from



example: 4x4x6 nanocrystal

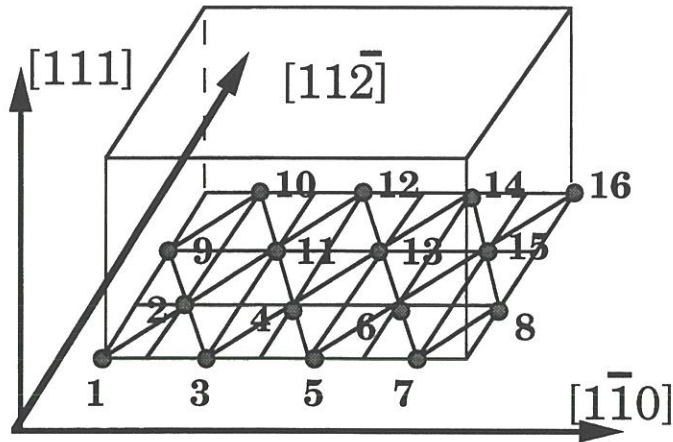
$[1\bar{1}0]$ $[11\bar{2}]$ $[111]$

- | | | |
|---|---|---|
|  1st (top) layer |  2nd |  3rd |
|  4th |  5th |  6th |

Fig. 1. Definition of a $N \times M \times P$ crystal.

the crystal. We will calculate the total energies of the crystal corresponding to various distributions of the Si and C atoms on the crystallographic sites of the given lattice. For this, we use a semi-empirical (tight-binding) self-consistent Hartree-Fock method which is described in detail by Neugebauer et al. [4] (see also "annexe AIV" of this thesis). In our calculations, bonds to outside the crystal are dangling (and occupied by one electron). Even if the individual crystals in the deposit should have bonds to the grain boundaries or to adjoining crystals, these bonds may be supposed to be weak with respect to inner crystal bonds. Poisoning atoms as oxygen are neglected here since their quantity seems to be too small to "fill" the grain boundaries [1]. The atoms in the crystal are fixed at ideal crystallographic sites, and only relaxation through the nearest-neighbor distance in the whole crystal is allowed. The qualitative results that we will obtain so, should not be affected by further relaxation and reconstruction of the crystal.

We start from a crystal with given size $N_x M_x P$ and given Si/C ratio. Alternatively, the $\{111\}$ and $\{-1-1-1\}$ layers are Si layers or mixed (Si,C) layers containing the Si excess. In the initial configuration, the Si/C ratio is the same for each mixed layer. The total energy is minimized varying the nearest-neighbor distance. Then we exchange two randomly chosen neighboring atoms and recalculate the total energy. In order to accelerate the procedure, metallization (that takes into account the interaction between different antibonding and bonding orbitals [4]) is neglected, and the nearest-neighbor distance remained fixed after the first total energy minimization. The exchange of the two atoms is maintained only if the energy gain is at least 1eV. The procedure is repeated until no exchange of two neighbors is possible any longer. In various runs with different crystal sizes, Si/C ratios and initial distribution of the Si and C atoms in the crystal, we found that Si atoms of the second layer tend to take the places of C atoms in the top $\{111\}$ layer (two examples are given in fig. 2 : we show there the initial distribution



schematic representation of an atomic layer
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

$\text{Si}_3 \text{C}_1$ 6x4x4 nanocrystal 1 carbon
2 silicon

atomic layers	2121212121212121212121212121 2222222222222222222222222222 2121212121212121212121212121 2222222222222222222222222222		2222222222222222222222222222 12121212122112121212121212 2121212121212121212121212121 2222222222222222222222222222
---------------	--	--	--

$\text{Si}_5 \text{C}_3$ 4x4x6 nanocrystal

[111]	2111211121112111 2222222222222222 2111211121112111 2222222222222222 2111211121112111 2222222222222222		222221222112221 1212112122221222 2121212111111111 2222212222222222 211111121112111 2222222222222222
-------	--	--	--

Fig. 2. Simulation of nearest-neighbor-exchange diffusion in a nanocrystal through an artificial 1eV barrier. The initial and final distribution of Si and C atoms on the crystallographic sites of a nanocrystal are shown for two examples.

of the Si and C atoms in the crystal, and the final distribution after a certain number of exchanges of nearest neighbors). This should not be due to the made approximations since an artificial 1eV barrier was raised against neighbor exchange.

Following our result, we are interested now in the distribution of the Si atoms in the second, mixed (Si,C), layer of an ideal $N \times M \times P$ crystal with a top {111} Si layer and alternating Si and mixed (Si,C) layers. According to the found result, the bottom layer of the crystal should also contain mostly Si atoms, but if the crystals in the deposit are thick enough (≥ 6 layers perpendicular to the [111] axis), the exchange of the bottom layer with the layer above should not affect the behavior of the upper layers of the crystal.

For a crystal of given size $N \times M \times P$ with a top {111} Si layer, alternating Si and mixed (Si,C) layers and the same fixed Si/C ratio in each mixed layer, we calculated the total energies minimized through varying the nearest-neighbor distance, for different positions of the Si atoms in the second, mixed (Si,C), layer (for these calculations, metallization is not neglected). It may be recognized in fig. 1 that an atom of the second layer has zero, one or two dangling bonds (four minus the number of bonds to this atom which are shown in fig. 1). So, to each distribution of Si atoms in the second layer (to each configuration), corresponds a certain total number of dangling bonds at Si atoms in the second layer. We established that for a nanocrystal of given size, the relaxed nearest-neighbor distance depends practically only on the Si/C ratio in the mixed layers but not on the distribution of the Si excess atoms in the second layer. For a nanocrystal of given size $N \times M \times P$ and given Si/C ratio in the mixed layers, the difference of the total energies of two different configurations is found nearly proportional to the difference of the total number of dangling bonds at Si atoms in the second layer of these two configurations (see the example in fig. 3, the configuration with two

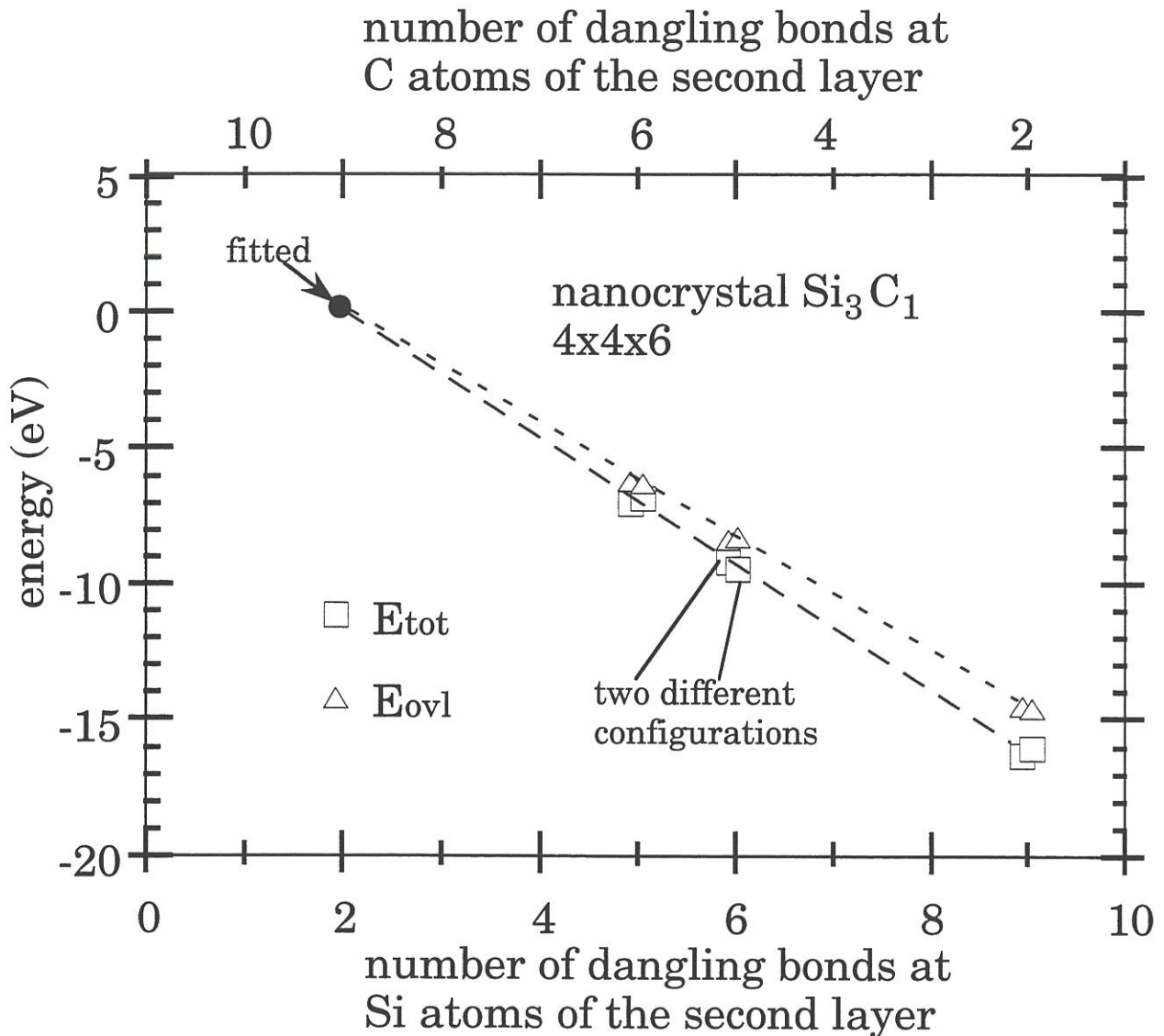


Fig. 3. Total energy and overlap energy of a nanocrystal as a function of the number of dangling bonds at Si atoms in the second layer of a 4x4x6 nanocrystal (see fig. 1) with total ratio Si/C=3/1.

In the example, the second layer (and the other mixed (Si,C) layers) contains 4x4=16 atoms, 8 Si and 8 C atoms (which gives, including the pure Si layers : Si/C=(16+8)/8=3/1).

The configuration with two dangling bonds at Si atoms in the second layer has been referred to as zero energy point.

dangling bonds at Si atoms in the second layer has been referred to as zero energy point). The slope of the total energy in fig. 3 is negative and gives an total energy gain per additional dangling bond at Si atoms in the second layer. Fig. 3 shows that this total energy gain is essentially due to the higher σ -overlap energy of Si-Si nearest neighbor sp^3 hybrids than that of Si-C ones. (The overlap energy in the simplest form is $\sum_{\mu,\nu} -S_{\mu\nu}V_{\mu\nu}$ where $S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$ is the overlap and $V_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{H} | \nu \rangle$ the

Hamilton matrix element of the hybrids μ and ν forming a bond.) Furthermore, the energy gain per additional Si dangling bond depends only on the nearest-neighbor distance as shown in fig. 4. Therefore, we would have obtained the same result in considering any other polar layers than the {111} and {-1-1-1} ones. We note that the energy gain should become more important by further relaxations for example of the inner part of the crystal which is stoichiometric if the excess Si atoms are at the border of the crystal. We conclude that sites at the border of the crystals are energetically more favorable for the excess Si atoms than inner sites. In the next section, we wonder if in a thermodynamical equilibrium, the excess Si atoms are, in fact, not localized inside the individual crystals .

3. Estimation of the free energy.

The set of atoms {Si,Si,...,C,C,...} in an inner mixed (Si,C) layer of an ideal $N \times M \times P$ crystal with alternating Si and mixed (Si,C) layers and relaxed nearest-neighbor distance, may be considered as a thermodynamical system with fixed composition (Si/C) ratio, temperature and volume (i.e. given total number of atoms in the set). According to the total energy calculations, to each crystallographic site of the layer, an energy level may be associated : it is zero if the site is occupied by a C atom, and negative and proportional to the number of dangling bonds corresponding to this site if it is occupied by a Si atom. The energy levels do not interact since the total energy is the same for two different distributions of the Si

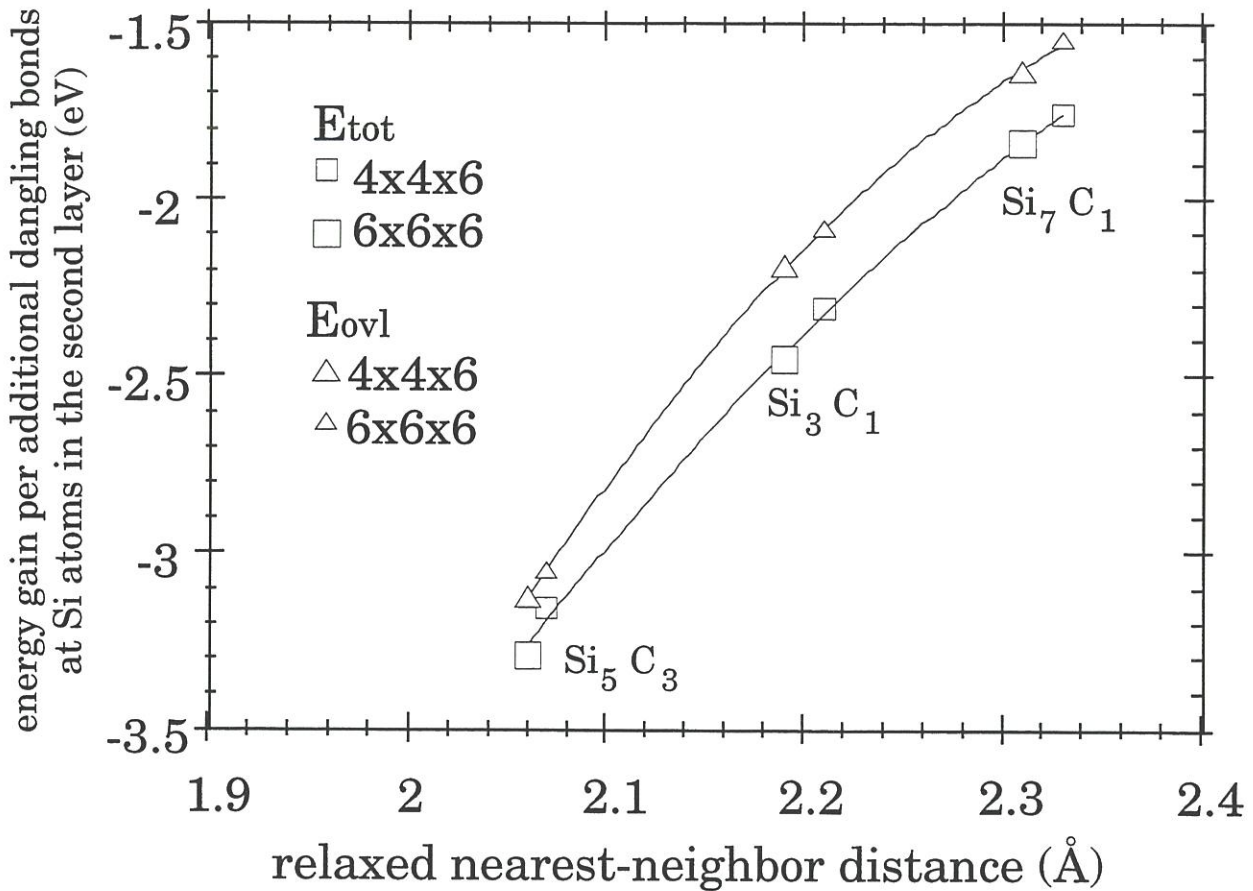


Fig. 4. Energy gain per additional dangling bond at Si atoms in the second layer of a nanocrystal as a function of the relaxed nearest-neighbor distance.

The energy gain per additional Si dangling bond are the slopes of the energies as a function of the number of dangling bonds at Si atoms in the second layer as in fig. 3, for nanocrystals of different total Si/C ratios (5/3, 3/1 and 7/1) and different crystal sizes (4x4x6 and 6x6x6 - see fig. 1).

atoms in the mixed layer if the total number of Si dangling bonds is the same for these two configurations, as we have seen (fig. 3). A macroscopic state of the defined system is characterized by its total energy, i.e. the number of Si dangling bonds in the set. Since an atom of the set may have one or two dangling bonds (or none), we will characterize such a state rather by the number n_{dSi} of Si atoms having dangling bonds, and a corresponding *average* number d_{Si} of Si dangling bonds, so simplifying our estimate. It is clear that :

$$(1) d_{Si} > n_{dSi} .$$

The free energy of the system corresponding to a macroscopic state of the system may now be written as :

$$(2) F_n(n_{dSi}) = -n_{dSi} g(d_0) - S_c T ,$$

where n is the total number of atoms in the set, d_0 the relaxed nearest- neighbor distance (which is practically constant for a given size $N \times M \times P$ of the crystal and a given Si/C ratio in the mixed layers, as the total energy calculations have shown), T the temperature, and $g(d_0) > 0$ the energy gain per Si dangling bond as calculated above.

The configurational entropy $S_c = k_B \ln \Theta$ (k_B is the Boltzmann constant) depends on the number Θ of configurations of the set resulting in a given n_{dSi} :

$$(3) \Theta = \binom{n_d}{n_{dSi}} \binom{n-n_d}{n_{Si}-n_{dSi}} n_{Si}! (n-n_{Si})! ,$$

where n_d is the total number of atoms having dangling bonds, and n_{Si} the number of Si atoms, in the layer.

Counting in an inner layer of a crystal (as defined in fig. 1) the number n_d of atoms having dangling bonds for different sizes $n = N \times M$ of the layer, one obtains the following approximative expression as a function of the total number n of atoms in the set :

$$(4) n_d \approx [1.6 \sqrt{n}] .$$

From the relations (1-4), we obtain :

$$(5) F_n(n_{dSi}) - F_n(n_{dSi}-1) < -g(d_0) + k_B T \ln(1.6n\sqrt{n}) .$$

By means of fig. 4, we may estimate $g(d_0) > 1.5\text{eV}$. With this, we obtain from the relation (5), for instance, for $T < 550\text{K}$ and $n < 1000000$ (corresponding to a diagonal extension of the layer of about 500nm) :

$$(6) \frac{F_n(n_{dSi}) - F_n(n_{dSi}-1)}{k_B T} < -10 .$$

This means that, if the individual crystals are in a thermodynamical equilibrium with respect to each other, the most probable and most frequent state of a crystal is that with a maximum number of Si atoms having dangling bonds (and the maximum number of Si dangling bonds in the set). For moderate temperatures, the excess Si atoms should therefore not be localized inside the individual crystals. The problem of knowing if all excess Si atoms can be placed at sites of the crystals so having dangling bonds is treated in the next section. We will call the sites of a crystal at which an atom would have dangling bonds "outer sites".

4. Availability of outer sites of a crystal for the excess Si atoms.

According to the relation (4), all n_{Si} excess Si atoms in a mixed (Si,C) layer with n atoms may have dangling bonds if :

$$(8) n_{Si} \leq [1.6 \sqrt{n}] .$$

The atomic C content c_c in the whole crystal which have alternating Si and (Si,C) layers with the same n_{Si} and n for all mixed layers is :

$$(9) c_c = \frac{1 - n_{Si}/n}{2} .$$

The condition (8) becomes then :

$$(10) n \leq 2.56 / (1 - 2c_c)^2 .$$

If we take for example the largest diagonal d of a {111} $\sqrt{n} \times \sqrt{n}$ layer (fig. 5) as the reference size of a $\sqrt{n} \times \sqrt{n} \times P$ crystal, so we can trace by means of relation (10) the maximum reference size d_{max} that allows for all excess Si atoms to occupy

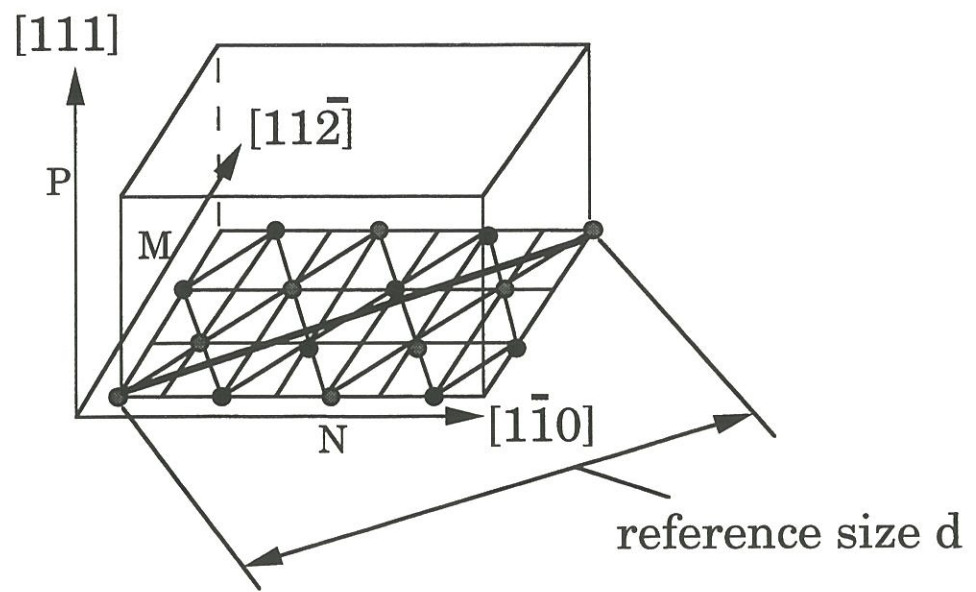


Fig. 5. Definition of a reference size of a $N \times M \times P$ crystal.

outer sites of the crystal, as a function of the atomic C content in the crystal. In fig. 6, we show such a function $d_{\max}=f(c_c)$ (the nearest-neighbor distance in stoichiometric SiC, 1.89Å, was chosen). In SiC deposits obtained by CVD from MTS/H₂, the size of the small crystals was estimated from the broadening of the first SiC111 electron-beam diffraction ring [1]. If we suppose the crystallites to be isometric this size should correspond roughly to the defined reference size d . The composition of the deposited material was obtained from EELS studies. In fig. 6, we can see that the experimental points (crystallite sizes, atomic C content) found in [1] are relatively close to the function $d_{\max}=f(c_c)$. This correlation between composition and crystallite size suggests that, firstly, the excess Si atoms be localized at outer sites of the individual crystals, and, secondly, the crystals be of maximum size allowing this localization, provided that the excess Si atoms do not form Si crystals in the deposit during growth. The second result seems to be plausible since coalescence of two stoichiometric SiC crystals to a larger one is total-energy lowering.

We can represent now the deposited Si-rich SiC material as consisting of small stoichiometric SiC crystals with Si chains as grain boundaries preventing further fusion of the crystallites since the Si atoms of these chains tend to relax to larger nearest-neighbor distances than those found in the inner stoichiometric SiC parts of the crystallites. However, the grain boundary Si network should be so thin that this relaxation is not strong enough to lower substantially the energy barriers created by the bonds of the excess Si atoms to the crystals. Thus these barriers prevent the excess Si atoms in the grain boundaries from agglomerating to Si crystals. Such a model requires for stronger confirmation because the exact atomic structure of the Si-rich SiC deposits has not been determined experimentally.

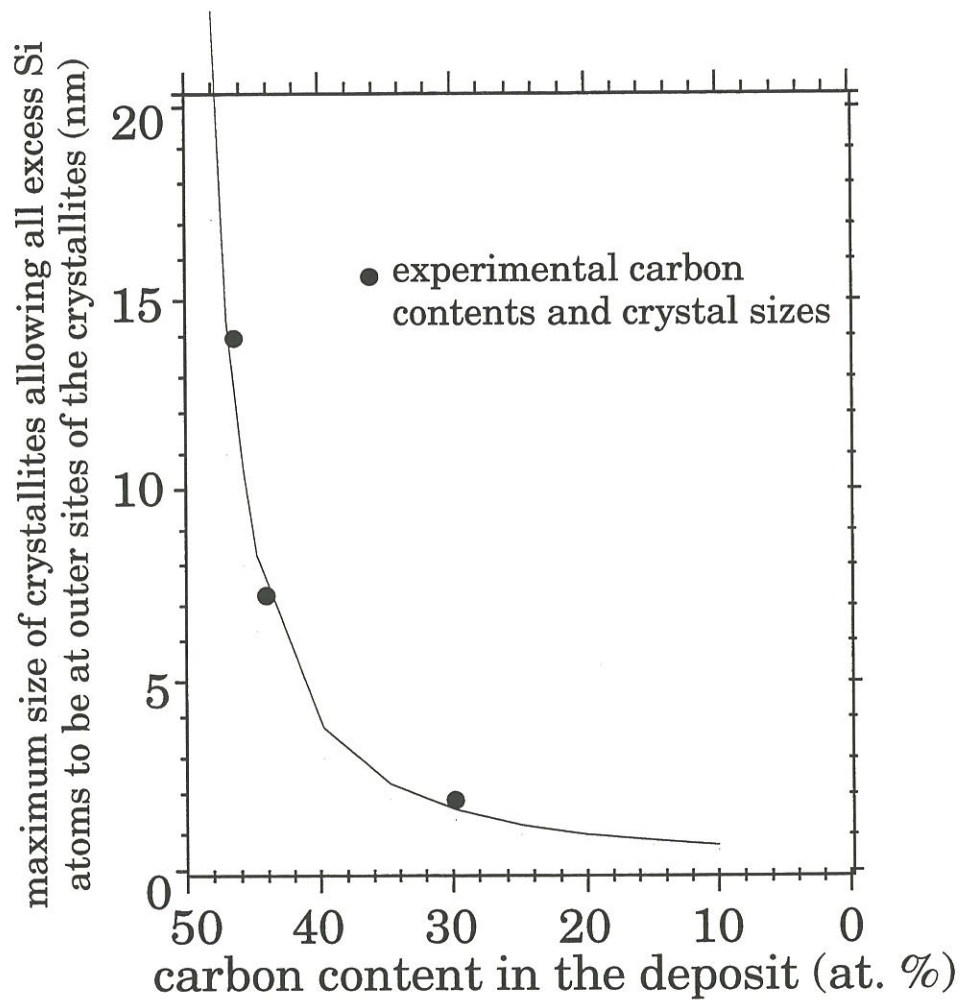


Fig. 6. Maximum size of the nanocrystals that allows all excess Si atoms to be localized at outer sites of the crystal, as a function of atomic C content in the deposit.

5. Summary.

We have seen that in a Si-rich nanocrystallized SiC material, for moderate temperature, the excess Si atoms should not be localized inside the individual crystals. This is essentially due to the higher σ -overlap of sp^3 hybrids for Si-Si bonds than for Si-C ones at the same nearest-neighbor distance. Experimental results suggest a correlation between crystallite sizes and Si/C composition of the deposits : The individual crystals exhibit the maximum size that allows all excess Si atoms to be placed at the border of the crystals, provided that no Si crystals are formed in the deposit.

Acknowledgements.

This work has been supported by the French Ministry of Education and Scientific research and by SEP through a grant given to A.J.

The author thanks Dr. X. Bourrat for valuable discussions .

References.

- [1] D. Lespiaux, Doctor Thesis N°766, Université Bordeaux I, May 15th, 1992.
- [2] D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm and J. Sevely, submitted to the "Journal of Material Science".
- [3] R. Birringer, Mat. Sci. and Eng., A117(1989), 33-43.
- [4] J. Neugebauer, R. Enderlein and J. Roeseler, J. Crys. Growth, 101(1990), 332-336.

CVD dans le système CH₃SiCl₃/H₂ :

cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC+Si, modélisation.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de céramiques à base de carbure de silicium (SiC) à partir du mélange CH₃SiCl₃/H₂ a été étudié pour des pressions totales et des températures relativement basses (P≤10kPa, T≤975°C). L'influence du temps de séjour des gaz dans la zone chaude du réacteur sur la vitesse de dépôt de SiC a été examinée. Une transition abrupte entre deux cinétiques de dépôt différentes (correspondant au dépôt de SiC ou de SiC+Si), induite par variation d'un paramètre expérimental, a été détectée. La localisation de l'excès de Si dans le dépôt a été étudiée au plan théorique et expérimental.

Mots clés : carbure de silicium (SiC), dépôt chimique en phase vapeur (CVD), méthyltrichlorosilane (MTS), SiC excédentaire en silicium, cinétique de dépôt, croissance cristalline, nucléation, nanocristaux.

CVD in the CH₃SiCl₃/H₂ system :

experimental kinetics of the deposition of SiC and SiC+Si, modeling.

The chemical vapor deposition (CVD) of silicon carbide (SiC)-based ceramics from the CH₃SiCl₃/H₂ mixture has been studied for relatively low total pressures and temperatures (P≤10kPa, T≤975°C). The influence of the residence time of the gases in the hot zone of the reactor on the growth rate of SiC has been examined. An abrupt transition between two different growth kinetics (corresponding to the deposition of SiC or SiC+Si), induced by varying an experimental parameter, has been detected. The localization of the excess Si in the deposits has been studied theoretically and experimentally.

Keywords : silicon carbide (SiC), chemical vapor deposition (CVD), methyltrichlorosilane (MTS), silicon-excess SiC, growth kinetics, crystal growth, nucleation, nanocrystals.

CVD im CH₃SiCl₃/H₂-System :

experimentelle Kinetik der Abscheidung von SiC und SiC+Si, Modellierung.

Die chemische Abscheidung von Siliziumkarbid(SiC)-Keramiken aus der Gasphase (CVD) mit dem CH₃SiCl₃/H₂-Gemisch wurde für relativ niedrige Gesamtdrücke und Temperaturen untersucht (P≤10kPa, T≤975°C). Dem Einfluß der Aufenthaltsdauer der Gase in der heißen Reaktorzone auf die Wachstumsgeschwindigkeit von SiC wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Ein abrupter, durch die Veränderung eines experimentellen Parameters verursachter Übergang zwischen zwei verschiedenen Wachstumskinetiken (die der Abscheidung von SiC oder SiC+Si entsprechen) wurde gefunden. Die Lokalisierung des überschüssigen Siliziums wurde theoretisch und experimentell untersucht.

Stichwörter : Siliziumkarbid (SiC), chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD), Methyltrichlorsilan (MTS), Siliziumüberschuß-SiC, Wachstumskinetik, Kristallwachstum, Keimbildung, Nanokristalle.

CVD в системе CH₃SiCl₃/H₂ :

экспериментальная кинетика роста SiC и Si, моделирование.

Исследовалось химическое осаждение из газовой фазы (CVD) керамик карбида кремния (SiC) путём разложения паров CH₃SiCl₃ в атмосфере H₂ для относительно низких тотальных давлений и температур (P≤10kPa, T≤975°C). Изучили влияние времени пребывания газов в теплой зоне реактора на скорость роста SiC. Нашли резкий переход между двумя разными кинетиками (соответствующими осаждению SiC или SiC+Si) при изменении экспериментального параметра. Изучена теоретическим и экспериментальным образом локализация избыточного Si в осадках.

Ключевые слова : карбида кремния (SiC), химическое осаждение из газовой фазы (CVD), метилтрихлорсилан (MTS), SiC с избыточным Si, кинетика осаждения, рост кристаллов, нанокристаллы.