HAL
open science

CVD du carbure de silicium à partir du système SiHxCl4-x/CyHz/H2 : étude expérimentale et modélisation

Guillaume Laduye

▶ **To cite this version:**

Guillaume Laduye. CVD du carbure de silicium à partir du système SiHxCl4-x/CyHz/H2 : étude expérimentale et modélisation. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0116 . tel-01477657

HAL Id: tel-01477657

https://theses.hal.science/tel-01477657v1

Submitted on 27 Feb 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE

PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Par Guillaume LADUYE

CVD du carbure de silicium à partir du système $SiH_xCl_{4-x}/C_yH_z/H_2$ étude expérimentale et modélisation

Sous la direction de : Georges CHOLLON
et Gérard Louis VIGNOLES

Soutenue le 23 Septembre 2016

Membres du jury :

Mme BLANQUET Elisabeth	Directrice de Recherche, CNRS, SIMAP, Grenoble	rapporteur
Mme DE PERSIS Stéphanie	Maitre de Conférences, Univ. Orléans, ICARE	rapporteur
M. TEYSSANDIER Francis	Directeur de Recherche, CNRS, PROMES, Perpignan	Président de Jury
M. MAURY Francis	Directeur de Recherche, CNRS, CIRIMAT, Toulouse	Examinateur
M. DESCAMPS Cédric	Docteur Ingénieur Expert, Safran Ceramics, Bordeaux	Examinateur
M. CHOLLON Georges	Chargé de Recherche, CNRS, LCTS, Bordeaux	Examinateur
M. VIGNOLES Gérard Louis	Professeur, Université de Bordeaux, LCTS	Examinateur

« On ne va jamais aussi loin que lorsqu'on ne sait pas où l'on va. » Christophe Colomb

« Va prendre tes leçons dans la nature, c'est là qu'est notre futur » Léonard de Vinci

"I find out what the world needs. Then I go ahead and try to invent it." Thomas Edison

« *J'aime à souligner d'abord que sans la maîtrise du feu, l'homme en serait encore, les yeux au ciel et les bras ballants, à contempler un cosmos inaccessible. Vous me permettez un hymne au moteur, à cet engin qui, du cheval-vapeur au moteur fusée, est désormais le meilleur allié de l'homme.* » Pierre Bétin

En pleine phase de rédaction (trop étendue pour me rappeler exactement la date), je me souviens d'un appel de mon ami JBZ durant lequel il m'a cité quelques vers du chant I de *l'Art poétique* écrit par Boileau, que je complète ici :

"Avant donc que d'écrire, apprenez à penser. [...]

Ce que l'on conçoit bien s'énonce clairement,
Et les mots pour le dire arrivent aisément. [...]

Hâtez-vous lentement, et sans perdre courage,
Vingt fois sur le métier remettez votre ouvrage,
Polissez-le sans cesse, et le repolissez,
Ajoutez quelquefois, et souvent effacez"

Ces quelques vers pourraient parfaitement traduire mon expérience du doctorat et plus particulièrement de la rédaction du mémoire si seulement ils faisaient également l'éloge du travail collaboratif. En effet, le travail personnel présenté ici est le fruit d'un travail de synthèse basé sur des échanges et conseils de nombreuses personnes. En espérant n'en oublier aucune, je tiens donc à me remémorer et à remercier toutes ces personnes, ayant contribué en partie, mais précieusement pour moi, à la bonne réalisation et à l'évaluation de ce travail.

Cette thèse a été financée avec une bourse du CNRS et de la société Herakles, et a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux du CNRS. Je commencerai donc par remercier les directeurs successifs du LCTS, MM. Francis Teyssandier et Gérard Vignoles, en particulier pour la qualité de l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de cette unité mixte de recherche.

Je tiens également à remercier sincèrement les membres du Jury pour avoir accepté de juger ce travail. Tout d'abord, M. Francis Teyssandier qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et qui aura eu la patience de relire en détail mon travail et de me faire partager ses corrections. J'exprime toute ma gratitude à Mme Elisabeth Blanquet ainsi qu'à Mme Stéphanie De Persis pour avoir accepté la charge de rapporteur, l'examen détaillé de ce long mémoire, et pour leurs remarques très pertinentes et utiles tant sur le fond que sur la forme du mémoire et de la soutenance. Je tiens également à remercier MM. Francis Maury et Cédric Descamps, qui ont accepté de juger mes travaux en tant qu'examinateurs, et pour l'intérêt scientifique qu'ils ont porté à ce travail.

Je souhaite également remercier la société HERAKLES et plus particulièrement les personnes qui produisent à l'échelle industrielle les CMC depuis de longues années. Ce sujet de thèse a été proposé et suivi par MM. Adrien Delcamps, Cédric Descamps et Stéphane Goujard. Au cours d'échanges fructueux, ils ont su chacun me faire profiter de leur expérience en infiltration et en modélisation des procédés CVD/CVI, tout particulièrement Cédric. Je tiens sincèrement à les remercier pour la confiance et la liberté qu'ils m'ont accordées, ce qui m'a permis d'aller jusqu'au bout de mes idées. Leur passion m'a réellement donné envie de m'investir toujours plus dans ce sujet. Je souhaite aussi remercier MM. Bernard Reignier, Bernard Delperier et Franc Lamouroux pour leurs apports très utiles sur les CMC lors de nos échanges. Je veux également remercier MM. Arnaud Delehouze, Stéphane Goujard et Eric Bouillon pour leurs précieux conseils et leur soutien actif qui m'ont permis de poursuivre dans ce domaine.

J'en viens à mes directeurs de thèse MM. Gérard Vignoles et Georges Chollon.
Gérard, le semeur d'idées à la volée. Je retiendrai que tout résultat permet de rebondir, que la science et les modèles numériques sont incrémentaux et qu'il faut essayer déjà d'exploiter au mieux ce qui a été obtenu, tout aussi perfectible et améliorable que ce soit. Cela m'a aidé à m'arrêter et à me concentrer sur les résultats numériques. Un grand merci pour votre aide et pour

votre enthousiasme, qui m'ont encouragé à trouver des solutions pour faire fonctionner ce modèle récalcitrant puis à réexaminer les résultats expérimentaux au regard des hypothèses fournies par la modélisation.
Georges, le maitre horloger du micro-montage sur mesure pour la partie expérimentale et le foreur en eau profonde de la recherche à la logique implacable ! A mes yeux, un fils spirituel de Boileau ! Tes conseils avisés, ta connaissance encyclopédique des matériaux (et de la langue française) m'auront montré la voie. Ta disponibilité et ta rigueur m'auront aidé à structurer mon travail, à vérifier la logique de mon discours et m'auront encouragé à aller toujours plus loin. Tu auras su être présent lorsque j'en avais besoin, tout en laissant suffisamment de place à ma créativité dans l'orientation de mes travaux, non sans les avoir patiemment rediscutés. J'ai réellement et sincèrement eu plaisir à travailler avec toi et je me souviendrai longtemps de tes relectures précises, méticuleuses et enrichissantes.
Un très sincère et grand merci à vous deux, Gérard et Georges, pour la complémentarité de vos approches entre méthode et créativité. Sans votre aide et votre engouement, je n'aurais pas pu poursuivre ce travail aussi longtemps et de façon aussi approfondie, soir et week-ends compris !

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance de bénéficier de tout le support technique et scientifique dont j'avais besoin. Je tiens donc à associer les membres du LCTS et de PLACAMAT à ce travail. Je commencerai par une personne qui a quitté le LCTS bien trop tôt, Patrick Weisbecker le virtuose de la microscopie et de la DRX. Je serai légèrement moins élogieux, Patrick, au sujet de ton attrait pour les chips de polystyrène (on sait que tu avais un faible pour la décoration avec du papier aluminium), ta manière de jouer à la belote (trop de « petitbitou » et de bluff) ou ta fascination à vouloir illustrer l'effet Seebeck ! Je suis très reconnaissant envers Michel Lahaie pour la réalisation de l'ensemble des analyses en Microsonde et en Auger à PLACAMAT. Je souhaite également remercier Muriel Alrivie pour sa patience et ses réglages minutieux du MEB ainsi que le soin qu'elle porte à l'entretien des appareils de caractérisation, Catherine François et Hervé Plaisantin pour leurs conseils avisés dans la préparation des échantillons, Julien Danet et Hervé Plaisantin pour la préparation et les observations au MET, Marie-Anne Dourges et Laurine Lapuyade pour les essais en IRTF du solide. Un merci tout particulier à Marie-Anne pour ses qualités humaines et son écoute, qui m'auront été d'un grand secours dans les moments de doute. Je souhaite également encore remercier Francis Teyssandier pour son aide en thermodynamique, et pour m'avoir fait découvrir un grand nombre de citations et les tigres du poirier. René Paillé la mémoire du laboratoire : A quels travaux d'élaboration n'avez-vous pas participé ? Sylvain Jacques, pour ses conseils en élaboration, son humour, ses tableaux excels et l'exemple de ses EPI à vélo (et vous savez tous que j'en ai bien besoin…). Guillaume Couegnat qui m'aura tout appris dans « l'art » de fermer le labo ! Jérôme Roger, toujours deux expériences en parallèle, une idée qui peut en cacher une autre et un travail de recherche mené à fond. J'ai vraiment apprécié nos échanges scientifiques et les perles de tes étudiants. Yann lePetitcorps, chercheur, professeur, inventeur, directeur, entre/intrapreneur, expertise, consulting … avec toutes ces expertises et activités on s'y perdrait presque, mais vous êtes une source authentique et précieuse d'inspiration. Il était difficile pour moi de ne pas vous arrêter quelques minutes pour discuter de votre grande passion pour les voitures anglaises. A bientôt j'espère dans un club Spitfire ou Lotus sait-on jamais !
Je tiens à remercier tout particulièrement Lorie David et Cécilia Gestraud, stagiaires en appui de ma thèse, qui ont fait preuve d'une grande application et de beaucoup de volonté. Leurs contributions respectives dans la partie expérimentale, de la caractérisation à l'élaboration m'auront été très précieuses. Un grand merci pour la qualité du travail que vous avez fourni. J'espère vous avoir apporté autant. Bonne route dans vos thèses respectives !

Un travail de thèse ne se limite pas à des recherches bibliographiques ou à des essais au fond d'un laboratoire bruyant. Heureusement c'est aussi des moments de partage, de doutes, de joie et de rigolades avec tous les post-doc, doctorants et stagiaires. Tout d'abord les anciens qui m'auront accueilli en stage, Géraldine, Stéphane et Arnaud, des exemples d'investissement ! puis en début de thèse Patxi, Christophe et Eric. Les doctorants qui ont partagé mon quotidien depuis 3 ans : Charlotte, Romain, Alexandre et Loïs. Puis les jeunes, particulièrement Morgan et ses échecs en

matière de négociation de 206 sur le bon coin (tu as loupé une affaire en or), Rémi le croisement entre un bouquetin et une taupe et Benoit, Monsieur Kayak (je garderai d'excellents souvenirs du Mont Perdu, mes genoux moins), Adrien le modélisateur qui a retrouvé le droit chemin en faisant finalement de l'expérimental, Paul le co-loc du labo 28 voie gazeuse et des congrès, un des rares avec Charlotte à connaitre les joies des remplissages de dewar et du nettoyage des pièges cryo, et paire Simon qui est en réalité un fan du Stade Toulousain, Caroline la reine des desserts (!) toujours là pour les autres, Cyril qui adorait mes graphiques d'IRTF et les pulls « capitaine Haddoc style », Coraline toujours la bonne mine…de crayon (lien humoristique entre la bonne humeur contagieuse de Coraline et ses expériences en micro acoustique…désolé, l'humour d'Alexandre m'a envahi et je me retrouve moi aussi à justifier mes blagues…), Solène l'amie des chiens, mais pas des poissons rouges… !, Clément et ses méthodes de pro pour les entretiens d'embauche, Simon l'homme à 4L bis qui m'aura donné l'impression de tout comprendre aux modèles cohésifs, la doublette Brice (« elle est où la poulette ?? », « ça pythoune ? ») et François (l'admirateur secret) vous m'aurez fait rêver, à quand un moJito ? Je pense également aux petits nouveaux : la descendance en voie gazeuse Tic et Tac alias Benjamin et Anthony (j'espère que vous tomberez sur des stagiaires qui vous chambreront autant que ce que vous nous avait fait « subir » !), Ines, Madame Fauteuil et ses lourds tatamis !
Bon courage à vous tous !

Poursuivons avec ceux qui resteront plus que des collègues. Charlotte avec qui, la première année, j'ai partagé le bureau et qui nous a permis de réviser les noms des animaux de la ferme ! Bon Festival de Cannes ! Ensuite, ma chère Claire ! Ces deux années à partager notre bureau, ton amour du poney, des décorations, je crois qu'il reste encore dans le bureau une boule de Noël suspendue, tes « coups de gueule » mémorables et toujours justifiés (en tout cas ceux concernant Bordenavet) ! Bon courage à toi et à Nico pour vos années hors UE ! Mon cher Bordenavet justement, ton caractère difficile n'a d'égal que ta gentillesse. Merci pour ton aide précieuse et ton dévouement pour faire tourner au mieux les manips (mais je cauchemarde presque encore du panneau de gaz posé de travers…). Bon courage dans ton nouveau job au milieu des forêts de pins même si nous savons tous que tu serais plus dans ton élément au milieu d'une forêt de chênes…) Prends soin avec Anne du cumbawa et de ta petite famille autour de ton cher Bassin d'Arcachon ! Enfin, l'acolyte des sales coups de Bordenavet, Tata ! Mon cher Tata sache que nous avons un gros point de désaccord à propos de tes polos roses VA en coton. Heureusement, nous avons trouvé des terrains d'entente sur l'humour, toujours subtil, surtout quand il porte sur les Bordelais(es) des cours d'œnologie ou les pruneaux secs de la Tour Blanche, la dégustation des jokers vieillis en fût de chêne et leurs notes empyreumatiques, et bien sûr les bonnes agapes partagées avec Aurélie ! Quelles années mémorables, pourvu que cela continue !

Et, parce qu'il y a aussi une vie hors du laboratoire, je remercie très sincèrement mes fidèles amis rencontrés au cours de mes études, du primaire au doctorat en passant par la prépa et l'école. Tous ceux déjà cités auparavant se reconnaitront mais je tiens à préciser que Tata et Bordenavet ne font plus partie de cette liste dès l'instant où ils ont décidé avoir mieux à faire que de venir assister à la soutenance…
Pour ceux qui souhaiteraient seulement comprendre l'intérêt de cette thèse, la lecture du résumé au dos et de l'introduction générale pourraient suffire. Cependant, je vous conseille toutefois d'approfondir quelques sujets qui pourraient vous servir dans la vie de tous les jours. A mes amis en pleine phase d'engagement de nouvelle vie, je conseille en particulier la lecture de la page 8 concernant les avantages de l'utilisation du carbure de silicium en joaillerie : en bref, des performances très similaires au diamant pour un prix divisé par trois ! Je dois avouer cependant que l'argument n'a pas fonctionné dans mon cas et ce n'est pas faute d'avoir insisté. Pour les amoureux de voiture, je vous renvoie à la lecture de la page 12 : Franchement, Pierre, une BM avec les freins en C/SiC, si ce n'est pas la classe américaine ? Le modèle existe chez tous les bons constructeurs de voiture de sport, donc Yann, il vous faut cette Lotus !
La G3, promis je ne louperai plus un week end pour cause de « fin de réaction » ! Claire, la forêt des Landes a payé un lourd tribut pour la partie bibliographique et l'édition de ce mémoire. Pour compenser le bilan carbone catastrophique de ce travail, je m'engage à planter des arbres !

Remerciements

Estevan (heureusement que nous étions là avec Claire pour t'enseigner les rudiments d'espagnol… !), tu es en pleine phase de rédaction et je te souhaite bien du courage ! Plus vite tu auras terminé et plus vite, tu pourras faire découvrir à Carolina le vrai centre géographique de la France, le pâté bourbonnais (un pâté sans viande, étonnant !) et les joies de soutenir l'ASM… !
JB, « Dr. » c'est déjà pas mal, tu pourrais donc faire une thèse, pas dans les sciences dures car ce ne serait pas assez original pour toi ! Ou peut-être préfèrerais-tu obtenir le titre de « Mgr » ? Père Alex, tu n'as pas pu assister à la soutenance mais reste certain que tu as déjà assisté à l'évènement le plus important de ce mois de septembre ! Et puis, Pierre, j'espère que tu es rassuré, c'est sûr j'arrête mes études, mais peut-être pas les études, et je me lance dans une « vraie vie professionnelle avec un vrai salaire ». Encore merci à Marion et à toi pour les albums photo de mes aventures ! Votre présence physique ou morale lors de la soutenance m'aura vraiment fait très plaisir.

Pour terminer, je tiens à remercier tout particulièrement ma belle et grande famille qui m'aura soutenue durant toutes ces années d'étude et encore le jour J.
Je remercie particulièrement mes beaux-parents pour une préparation physique sans faille et leur chère fille. Marie, ma chère épouse, tu m'as encouragé et supporté quotidiennement durant ce long travail. Ton pragmatisme, ton énergie et ta patience m'auront été indispensables durant la rédaction. Tu m'as souvent entendu relever ce qui me semblait ne pas aller dans mes travaux et je veux aujourd'hui partager avec toi cette réussite car tu m'as donné la force de mener tambour battant cette formidable année 2016. Notre couple continue de se construire en même temps qu'avance mon projet scientifique et professionnel, l'épanouissement du premier servant de socle indispensable à la réussite du second.
Enfin, je souhaite remercier ceux qui m'ont permis de devenir celui que je suis aujourd'hui. Ma sœur qui me prouve régulièrement qu'il faut faire preuve de courage et d'opiniâtreté. Mes parents pour avoir éveillé et nourri ma curiosité, mon père, en me laissant rêver plus jeune avec sa maquette de la navette Hermes et pour m'avoir aidé à choisir les objectifs de mes études, ma mère pour m'avoir offert patiemment les moyens de les atteindre.

A mes « ingénieux » grands-pères

Introduction générale 1

Chapitre I – L'élaboration de carbure de silicium par procédé voie gazeuse : des systèmes chimiques au dépôt 3

I. Le carbure de silicium 5
1. Structure cristalline 5
2. Des propriétés aux applications 6
i. SiC monocristallin 7
ii. SiC polycristallin 9
II. Procédés d'élaboration 15
1. Procédés de production de matrice SiC par voie liquide 16
2. Procédés de production de matrice SiC par voie gazeuse 17
i. Croissance d'un dépôt par CVD 17
ii. Infiltration d'un milieu poreux : la densification par le procédé CVI 20
3. Synthèse des relations procédés voie gazeuse-propriétés de SiC 24
III. Etat de l'art – Les systèmes chimiques utilisés pour l'élaboration de SiC par voie gazeuse 25
1. Le système Si-H-C 26
i. Précurseurs mono-sourcés : 28
ii. Précurseurs bi-sourcés : 30
iii. Conclusion et limites pour la CVI 31
2. Le système Si-H-C-Cl 32
i. Précurseurs mono-sourcés de type $C_xH_ySi_zCl_v$ 34
ii. Précurseurs bi-sourcés de type $SiH_xCl_y + C_vH_w$ 59
IV. Conclusion 67
1. Comparaison des différents systèmes 67
i. Avec ou sans chlore ? 67
ii. Mono ou bi-sourcé ? 68
iii. Proposition d'un système 70
2. Justification des objectifs de l'étude 71

Chapitre II – Présentation du réacteur, des paramètres opératoires et du modèle thermocinétique 73

I. Le réacteur LP-CVD/I-CVI multi-instrumenté 74

II. Les paramètres opératoires 76

1. Température, T 76
2. Pression totale, P_{totale} 78
3. Débits, Q_i et Q_{total} 78
4. Temps de séjour, t_s 78
5. Les précurseurs 79
6. Les substrats 80

III. Mesures de vitesse de dépot *in situ* en CVD 83

IV. Analyse du solide 84

1. Epaisseur de dépôt et morphologie 84
2. Composition et structure 87

V. Analyse expérimentale de la phase gazeuse 90

1. Couplage du réacteur de CVD au spectromètre IRTF 91
2. Conditions d'acquisition des spectres 92
3. Etude qualitative : identification des espèces sur les spectres IR 93
4. Méthode quantitative & courbes d'étalonnage 96
5. Analyse IRTF des solides déposés dans les parties froides du réacteur 98

VI. Calculs thermocinétiques de la phase gazeuse 98

1. Base de données thermodynamiques 100
2. Bases de données cinétiques 101
3. Modèle 0D 104
4. Modèle 0D plugflow 104

VII. Conclusion 106

Chapitre III – Etude cinétique & Analyse du dépôt 107

I. Evolution de la cinétique et de la composition élémentaire des dépôts pour une composition gazeuse de référence en fonction de Q_{total}, t_s, T et P_{totale} 109

1. Evolution en fonction du débit total 109
2. Evolution en fonction du temps de séjour 110
3. Evolution en fonction de la température 111

4. Evolution en fonction de la pression totale 117
5. Synthèse et discussion 119
II. Evolution de la cinétique de dépôt avec différentes compositions gazeuses en fonction de Q_{total}, t_s, T et P_{totale} 125
1. Ordres partiels apparents 125
i. Influence de la pression partielle de $SiHCl_3$ 126
ii. Influence de la pression partielle de C_3H_8 130
iii. Influence de la pression partielle de H_2 132
iv. Effet de l'ajout de HCl 135
v. Essais supplémentaires 136
2. Influence de la composition du gaz et du débit total 137
3. Influence de la composition des gaz et de la pression totale 141
4. Influence de la composition initiale et de la température 142
5. Synthèse et discussion 152
i. Orientation préférentielle du dépôt 152
ii. Effet d'hystérésis dans le régime de dépôt RCC2 156
iii. Transitions de cinétiques et de composition du dépôt 157
III. Conclusion 166

Chapitre IV – Analyse de la composition de la phase gazeuse 171

I. Etude IRTF *ex situ* 173
1. Evolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur 173
i. Influence des paramètres CVD pour la composition de référence du mélange initial 173
ii. Influence de la composition du mélange gazeux initial 187
2. Synthèse et discussion 207
3. Conclusion partielle 210
II. Modélisation de la composition de la phase gazeuse 212
1. Resultats 212
i. Modèle Plugflow : conditions de référence 212
ii. Modèle 0D : Etude en fonction de la température 217
iii. Modèle 0D : Etude en fonction du temps de séjour 221
iv. Modèle 0D : Etude en fonction de P°_{SiHCl3} 224
v. Modèle 0D : Etude en fonction de P°_{C3H8} 228

2. Synthèse et discussion des travaux de modélisation 234
III. Synthèse de l'étude de la composition de la phase gazeuse 241
IV. Conclusion 249

Chapitre V – Du choix des précurseurs en infiltration 251

I. Influence des précurseurs initiaux 254
1. Influence du précurseur chlorosilicié 254
2. Influence du précurseur carboné 259
i. Evolution en fonction de la température 259
ii. Etude en fonction de la pression partielle en hydrocarbure 274
3. Synthèse et discussion 280
II. Infiltrabilité 291
1. Résultats d'infiltration de « pore modèle » 292
2. Synthèse et discussion 297
III. Conclusion 300

Conclusion générale 301

Annexe 307

Références bibliographiques 349

Introduction générale

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau dur, de nature réfractaire et de caractère semi-conducteur. Durant les quarante dernières années, il a suscité une littérature abondante du fait de ses applications variées dans des conditions extrêmes, dans des domaines tels que la microélectronique ou l'aéronautique notamment sous forme de **composites à matrice céramique (CMC)**. Cette dernière utilisation constitue le cadre de l'étude. Récemment, la production du turboréacteur CFM LEAP conçu par la coentreprise de SAFRAN et GE a marqué leur avènement dans l'aéronautique civile. Leur généralisation dans ce secteur dépend entre autres de l'amélioration des procédés de fabrication.

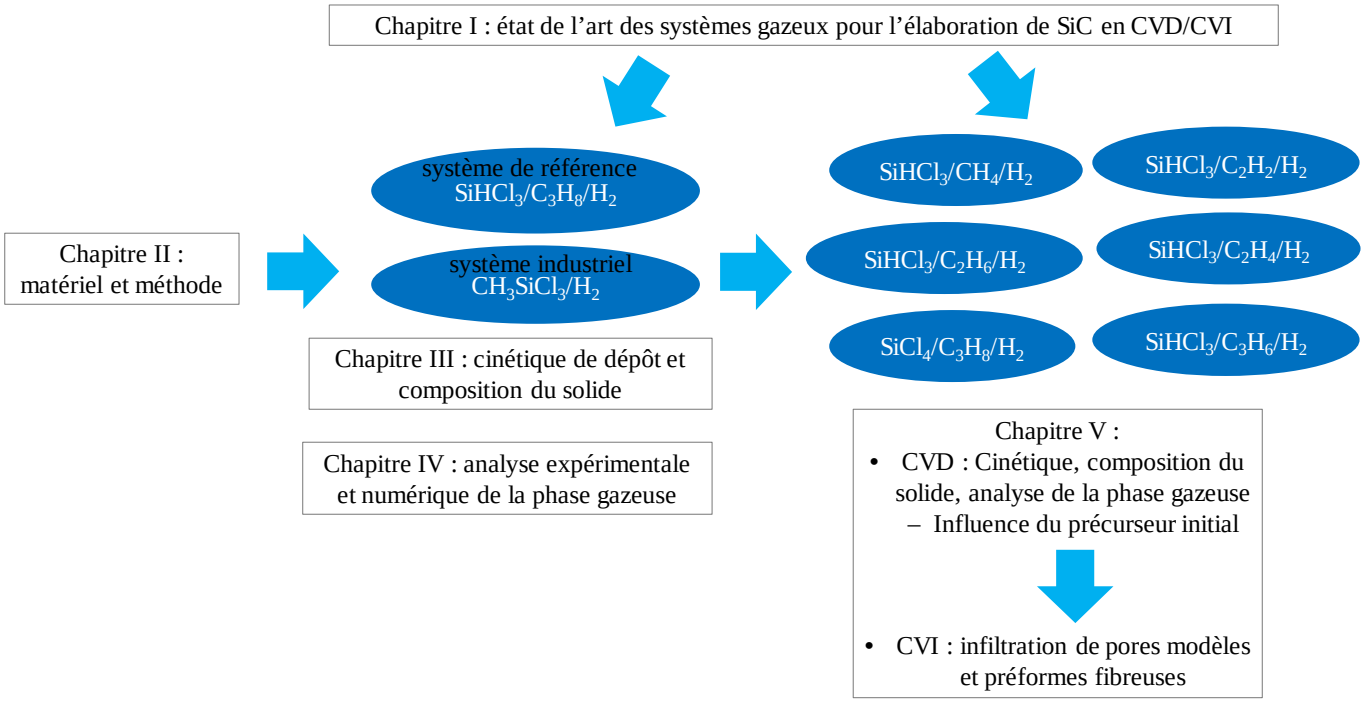
Le matériau composite est un concept qui consiste à élaborer un matériau hétérogène composé d'au moins deux constituants non miscibles, un renfort et une matrice. Dans le cas des CMC dits « SiC/SiC », le carbure de silicium constitue à la fois la matrice et le renfort. Le procédé industriel classique de fabrication de la matrice SiC est l'infiltration par voie gazeuse. Un précurseur volatil du carbure de silicium est transporté au voisinage du renfort. Ce dernier est positionnée dans une enceinte portée à une température suffisamment élevée de façon à provoquer une suite de réactions chimiques et former un dépôt de SiC à une vitesse de l'ordre du micron par heure. Ce processus physico-chimique complexe appartient à la famille des procédés de dépôt chimique en phase vapeur, appelé CVD (*Chemical Vapor Deposition*). La spécificité du procédé d'élaboration de la matrice d'un CMC provient du substrat, constitué de fibres tissées et appelé préforme fibreuse : elle est assimilable à un substrat poreux qu'il faut densifier, autrement dit combler de la façon la plus complète et homogène possible en faisant croitre *in situ* le solide. Ce procédé est appelé **infiltration chimique en phase vapeur, i.e. CVI** (*Chemical Vapor Infiltration*).
L'étape de CVI, qui est restée sensiblement la même depuis les années 80 dans le processus industriel, est aujourd'hui remise en question. Le problème majeur est le coût de production élevé du matériau, du fait des durées d'élaboration longues, qui constitue un des freins à l'emploi des CMC dans le domaine de l'aéronautique civil. Des procédés alternatifs à la CVI ont été développés dans le but de réduire au maximum l'étape de CVI mais ils n'ont pas la même versatilité. Il est donc nécessaire de continuer d'étudier ce procédé afin d'améliorer son efficacité et ainsi de réduire les coûts d'élaboration.

Les processus physico-chimiques qui régissent la cinétique, la cristallinité et la pureté du dépôt font intervenir des réactions chimiques en phase homogène et hétérogène. Les mécanismes associés demeurent encore aujourd'hui mal connus. Les paramètres influents du procédé CVD ou CVI appliqué à SiC sont multiples. La nature des précurseurs effectifs, leur concentration, la pression totale, la température, le débit total, le temps de séjour des gaz dans la zone chaude et donc la géométrie du réacteur constituent autant de facteurs à prendre en compte. **L'axe original exploré dans ce mémoire est le remplacement du précurseur gazeux historique de matrice de SiC, le méthyltrichlorosilane CH_3SiCl_3 (MTS), par de nouveaux précurseurs gazeux**.

Les systèmes originaux pour la CVI seraient de type $SiH_xCl_{4-x}/C_yH_z/H_2$, des sytèmes bi-sourcés qui permettent d'ajuster la composition de la phase gazeuse en silicium et chlore indépendamment de celle de carbone. Le changement de précurseur pourrait apporter un meilleur contrôle de la composition du dépôt et des vitesses de dépôt afin de limiter les gradients observés avec

CH_3SiCl_3. **Grace à une approche multi-expérimentale et numérique, les travaux présentés dans ce mémoire cherchent à expliquer le lien entre la composition de la phase gazeuse, la vitesse de dépôt et sa composition. Cette problématique est construite autour de la compréhension des mécanismes d'élaboration de SiC et éventuellement de phase secondaire (Si, C) d'abord en CVD sur substrat plan puis en CVI dans des milieux poreux.** L'objectif final est de décrire l'influence du précurseur initial sur l'homogénéité de l'infiltration.

Le schéma suivant représente le plan de ce mémoire.



Le premier chapitre se propose de définir plus précisément l'environnement de l'étude et d'amener les objectifs du travail de recherche en décrivant d'abord le matériau puis les procédés d'élaboration en insistant sur la technique par voie gazeuse. Ce chapitre dresse ensuite un état de l'art des différents systèmes chimiques utilisés pour l'élaboration de SiC par des procédés voie gazeuse. Il justifie l'intérêt d'un changement de précurseurs et permet d'en sélectionner un pour l'élaboration de matrice SiC.

Le deuxième chapitre décrit le réacteur utilisé au cours de cette étude puis présente les paramètres étudiés, les différentes méthodes expérimentales et numériques déployées.

Le troisième chapitre se consacre à l'étude des cinétiques de dépôt CVD et de leur nature en fonction des différents paramètres d'élaboration à partir du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ et de comparer ces résultats à ceux obtenus avec le système industriel CH_3SiCl_3/H_2.

Le quatrième chapitre reprend les différentes conditions d'élaboration du précédent chapitre et les complète avec des analyses expérimentales de la composition de phase gazeuse en sortie de réacteur. Des résultats de modélisation thermocinétique sur la composition de la phase gazeuse au cœur de la zone chaude viennent compléter cette étude.

Avec des expériences complémentaires à partir de six systèmes chimiques supplémentaires comprenant CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 et $SiCl_4$, le cinquième chapitre permet de décrire l'influence du précurseur initial sur l'élaboration du carbure de silicium à faible pression totale. La problématique de l'infiltration est enfin traitée en employant des matériaux poreux modèles puis des préformes fibreuses.

Chapitre I

L'élaboration de carbure de silicium par procédé voie gazeuse : des systèmes chimiques au dépôt.

I. Le carbure de silicium 5
1. Structure cristalline 5
2. Des propriétés aux applications 6
i. SiC monocristallin 7
ii. SiC polycristallin 9
II. Procédés d'élaboration 15
1. Procédés de production de matrice SiC par voie liquide 16
2. Procédés de production de matrice SiC par voie gazeuse 17
i. Croissance d'un dépôt par CVD 17
ii. Infiltration d'un milieu poreux : la densification par le procédé CVI 20
3. Synthèse des relations procédés voie gazeuse-propriétés de SiC 24
III. Etat de l'art – Les systèmes chimiques utilisés pour l'élaboration de SiC par voie gazeuse . 25
1. Le système Si-H-C 26
i. Précurseurs mono-sourcés : 28
ii. Précurseurs bi-sourcés : 30
iii. Conclusion et limites pour la CVI 31
2. Le système Si-H-C-Cl 32
i. Précurseurs mono-sourcés de type $C_xH_ySi_zCl_v$ 34
ii. Précurseurs bi-sourcés de type $SiH_xCl_y + C_vH_w$ 59
IV. Conclusion 67
1. Comparaison des différents systèmes 67
i. Avec ou sans chlore ? 67
ii. Mono ou bi-sourcé ? 68
iii. Proposition d'un système 70
2. Justification des objectifs de l'étude 71

Ce premier chapitre se propose de définir plus précisément l'environnement de l'étude et d'amener les objectifs du travail de recherche.
Dans un premier temps, le carbure de silicium sera défini du point de vue de sa structure cristalline. Les différentes propriétés physiques du carbure de silicium seront comparées à celles d'autres matériaux, afin de mettre en évidence l'intérêt de son usage dans des applications en environnement hostile.
Dans un deuxième temps, l'accent sera mis sur le procédé de synthèse par voie gazeuse, étape indispensable de l'élaboration des matrices de carbure de silicium des composites à matrice céramique.
Enfin, ce chapitre bibliographique vient à proposer un état de l'art des différents systèmes gazeux permettant d'élaborer du carbure de silicium par CVD. Cette étude permet d'identifier la diversité des précurseurs permettant d'élaborer des dépôts de SiC et de comprendre l'intérêt de certains précurseurs pour des applications spécifiques. En insistant sur les avantages et inconvénients des différents systèmes chimiques, l'objectif est enfin de proposer un système chimique optimal pour l'élaboration de matériaux composites à matrice céramique, identifié parmi la multitude de précurseur de SiC habituellement réservés à d'autres applications.

I. Le carbure de silicium

La découverte du carbure de silicium est relativement récente. Au début du XIXème siècle, dans sa quête systématique d'isoler et de quantifier la masse atomique de nouveaux éléments chimiques, Berzelius découvre l'élément silicium en 1823 en faisant réagir du potassium métallique avec un fluorosilicate de potassium. En 1824, il avance la possibilité de synthétiser sous forme stœchiométrique le composé SiC, en prévoyant l'existence d'une liaison chimique Si-C stable [Berzelius 1824].
Avec l'avènement en 1885 des fours électriques permettant de monter à des températures supérieures à 2000°C, Acheson tente d'élaborer du diamant synthétique, à partir d'un mélange de silicate d'aluminium et de carbone porté à très haute température. Il n'obtient pas de diamant mais synthétise un matériau cristallin de formule SiC, remarquable par sa dureté et sa nature réfractaire, qu'il nommera carborundum. Acheson lancera à partir de 1894 la production industrielle de ce matériau pour des applications en tant qu'abrasif. Il est également à l'origine de la découverte du polytypisme du SiC avec Frazier [Frazier 1893], notion développée ultérieurement.
Il a fallu attendre 1905, pour que le carbure de silicium soit finalement identifié à l'état naturel. Moissan analyse alors des roches en provenance d'un cratère de météorite, à Canon Diablo dans l'Arizona, et identifie des plaquettes de SiC [Moissan 1905]. Il laissera son nom à la moissanite, dénomination du carbure de silicium dans les domaines de la minéralogie et de la joaillerie.
En 1907, H.J. Round observe l'électroluminescence de SiC, caractérisant un des tout premiers semi-conducteurs connus [Round 1907].

1. Structure cristalline

Le carbure de silicium n'est constitué que d'atomes de silicium et de carbone en quantité stœchiométrique. Sa structure peut être décrite par un enchainement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par 4 atomes de silicium (ou de carbone) liés à un atome de carbone (ou de silicium) placé en son centre. La distance entre les deux, $d_{Si\text{-}C}$ est égale à 1,89 Å. La liaison Si-C n'est pas purement covalente : elle est partiellement ionique du fait de la différence d'électronégativité entre Si et C [Verma 1966].

Le cristal de SiC résulte de l'empilement de couches constituées par ces tétraèdres SiC_4 ou CSi_4 associés entre eux par leurs sommets. Comme indiqué en figure I.1, deux cas peuvent se présenter pour l'orientation de la nouvelle couche vis-à-vis de la bi-couche précédente :

- Si l'orientation des tétraèdres est conservée (la nouvelle bi-couche est déduite de la précédente par une simple translation), la structure est de type blende. La symétrie est de type cubique, la bi-couche étant alors dénomée k pour 'kubisch'.
- Si l'orientation des tétraèdres est inversée (la nouvelle bicouche est déduite de l'ancienne par une translation et une rotation de 180°C), la structure de type wurtzite est obtenue. La symétrie est de type hexagonal et la bi-couche dénommée h pour 'hexagonal'.
- A partir de ces deux modes d'empilement, de multiples combinaisons peuvent être obtenus. Ces combinaisons constitueront la séquence de base répétée périodiquement pour décrire une variété cristallographique donnée. Cette structure cristalline particulière produit des formes allotropiques que l'on appelle polytypisme du carbure de silicium.
- Afin d'identifier et caractériser chaque structure, différentes nomenclatures ont été introduites. Nous n'expliquerons ici que la notation de Ramsdell [Ramsdell 1947]. Le nom du polytype est constitué d'un nombre et d'une lettre en capitale. Le nombre indique

le nombre de couches de tétraèdres superposées qui compose l'unité de structurale tandis que la lettre indique la symétrie de la maille élémentaire (C pour cubique, H pour hexagonal et R pour rhombohedrique).

- Dans les travaux scientifiques, il est commun de renommer le 3C-SiC (empilement ABCABC…) comme SiC_{β} tandis que tous les autres polytypes 2H-SiC, (empilement ABAB…), 4H-SiC (empilement ABACABAC…) et 6H-SiC (empilement ABCACBABCACB…), etc… sont regroupés sous le terme SiC_{α}.

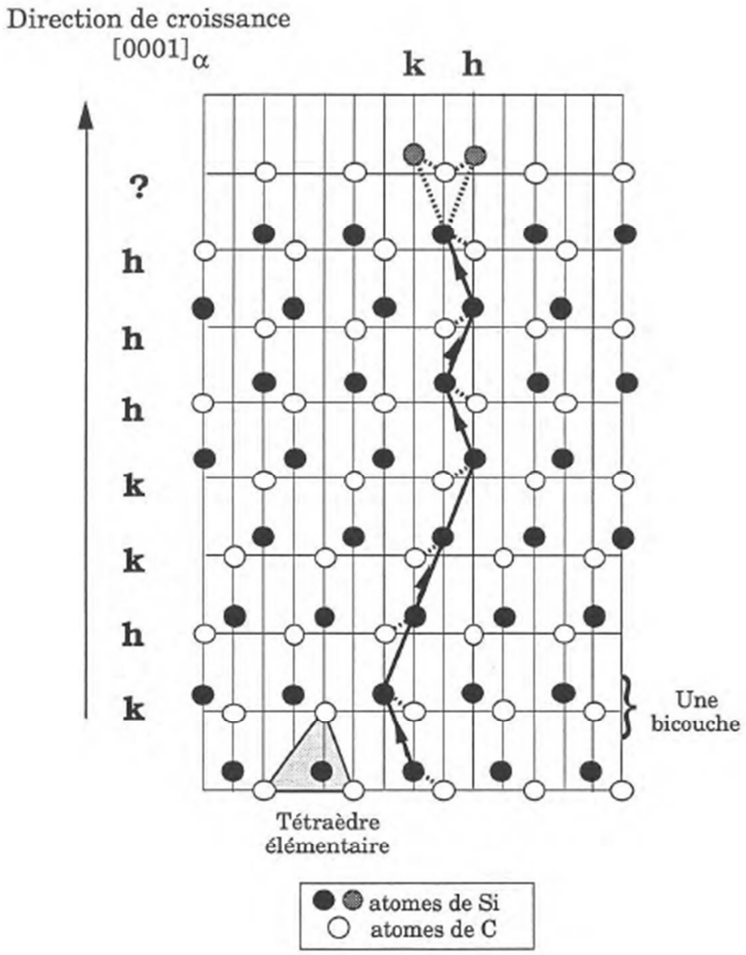


Figure I.1 – Empilement de bicouches Si-C lors de la croissance du SiC [Vignoles 1993]

2. Des propriétés aux applications

Aujourd'hui, le carbure de silicium intéresse essentiellement trois industries. La première en volume mais à faible valeur ajoutée concerne la production de poudres abrasives pour le secteur du polissage. Les deux autres secteurs concernent la microélectronique et l'aéronautique pour des applications à très haute valeur ajoutée.

Les sous-chapitres suivants vont distinguer deux types de SiC, mono et polycristallin. Leurs propriétés seront discutées à travers différentes applications.

i. SiC monocristallin

Bien que tous les polytypes de SiC aient la même composition atomique, les propriétés physiques (spécialement électriques) varient d'un polytype à un autre. C'est pourquoi, dans le domaine de la microélectronique, une attention toute particulière est portée à sa structure cristalline. Le tableau I.1 décrit les propriétés du SiC monocristallin, dont les propriétés dépendent du polytype et les comparent à celles d'autres matériaux utilisés dans l'électronique.

Tableau I.1 Propriétés électroniques du SiC monocristallin comparées à celles de Si et du diamant monocristallin [Camassel 2012]

Propriétés	Unités	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	Si	C (diamant)
Masse molaire	$g.mol^{-1}$	40,097			28,09	12,01
Gap	eV	2,36	3,0	3,23	1,12	5,47
μ_n mobilité des electrons à 300K	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	800	400	900	1450	1800
μ_p mobilité des trous à 300K	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	320	90	120	500	1200
$V_{saturation}$, vitesse limite des e^-	10^7 $cm.s^{-1}$	2	1,5	1,9	1	2,7
Ec, champ de claquage	10^6 $(V.cm^{-1})$	1	3-5	3-5	0,25-0,8	5,6
λ conductivité thermique	$W.cm^{-1}.K^{-1}$	3,6	4,9	3,7	1,56	20
Température d'utilisation maximale en microélectronique	°C	>>400			200	400

Utilisation en tant que semi-conducteur

SiC est un semi-conducteur du groupe IV (4 e^- sur sa dernière couche électronique). Ces dernières années, ce sont ces propriétés semi-conductrices qui motivent les recherches sur ce matériau, un secteur actuellement dominé par les technologies à base de silicium.

En effet, le carbure de silicium est un semi-conducteur doté d'une largeur de bande interdite (*gap*) indirecte d'environ 3 eV (variant suivant le polytype), soit trois fois celle du silicium. De cette grandeur dépend la concentration en porteurs intrinsèques thermiquement générés, qui sont à l'origine des courants de fuite dans les composants électroniques. Une largeur de gap importante est l'assurance de courants de fuite faibles, car l'énergie thermique à fournir aux électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction est élevée. Ainsi, la densité de porteurs intrinsèques est extrêmement faible, ce qui permet d'obtenir des courants de fuites très faibles des composants en régime bloqué, ainsi qu'une utilisation en régime extrinsèques à des températures supérieures à celles des composants à base de silicium. Par exemple, 6H-SiC a une densité de porteurs intrinsèques de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} à 1000°C alors que dès 200°C, le silicium perd ses propriétés semi-conductrices en devenant conducteur.

On notera également la valeur de champ de claquage très élevée. Cette quantité est le champ électrique maximum que l'on peut établir dans un cristal semi-conducteur sans que celui-ci ne provoque l'excitation directe d'un électron de la bande de valence et le passage de celui-ci dans la bande de conduction, rendant ainsi le matériau conducteur. Ainsi, une forte tension peut alors être

appliquée sur des épaisseurs importantes de SiC, ce qui ouvre la voie à la commande de puissances très élevées.

Les faibles distances interatomiques caractéristiques d'une forte énergie de cohésion expliquent la très forte conductivité thermique du SiC (5 $W.cm^{-1}.K^{-1}$), près de trois fois supérieure à celle du silicium. Cette forte conductivité thermique lui permet de limiter l'auto-échauffement du composant en dissipant efficacement la chaleur générée. Ainsi, le poids global du système, en limitant le besoin des dispositifs de refroidissement, sera inférieur à ceux des systèmes classiques réalisés en technologie Si.

L'ensemble de ces caractéristiques font du carbure de silicium monocristallin un excellent candidat pour la réalisation de composant électronique de forte puissance et ouvre de nouvelles perspectives pour la propulsion électrique dans le domaine automobile. Les grands constructeurs automobiles ne s'y sont pas trompés et investissent massivement dans cette recherche comme Toyota depuis 1980 [Toyota 2014]. Dans les véhicules hybrides, l'électronique de puissance est responsable d'environ 25 % de toutes les pertes électriques, dont 20 % seraient directement liées aux seuls semi-conducteurs de puissance. Grâce à ces composants électroniques en SiC, Toyota a pu réduire de 80 % la taille de l'électronique de puissance par rapport aux systèmes actuels en silicium et espère abaisser de 10 % la consommation d'essence de ses véhicules hybrides.

D'autre part, SiC a une mobilité des porteurs de charges élevée, ce qui améliore directement la vitesse de saturation des porteurs et la densité de courant, ainsi que la fréquence de transition des composants. Cela en fait donc un excellent candidat pour des applications en haute fréquence [Gamand 2013]. De plus, SiC résiste bien à l'oxydation en formant une couche d'oxyde protectrice de SiO_2. Ainsi, dans le domaine de l'automobile toujours à la recherche de capteurs fonctionnant à haute température en conditions sévères, des micro-capteurs piezorésistifs ont été développés pour permettre de suivre en temps réel la pression dans la chambre de combustion (conditions des moteurs T> 500°C et P<200 bar, en environnement corrosif) et ainsi optimiser les temps d'allumage sur les moteurs à allumage piloté. [Eickhoff 1999].

Emploi en joaillerie

Le carbure de silicium cristallisé et non dopé est totalement incolore et transparent aux rayonnements dans le domaine du visible. Cette transparence trouve son origine dans la nature des liaisons électroniques covalentes du carbure de silicium : les électrons ne pouvant passer d'un atome à l'autre, le rayonnement incident n'est pas absorbé. Avec un indice de réfraction important (entre 2,65 et 2,69) et une dispersion de la lumière élevée, le carbure de silicium « brille » plus que le diamant. Il a cependant une dureté légèrement inférieure à ce dernier. Son utilisation en joaillerie présenterait donc un intérêt en tant que substitut du diamant grâce à ses propriétés similaires et un prix bien inférieur à celui d'un diamant naturel (80% moins cher) [Charles 1996]. Sa présence à la surface du globe est même plus rare : le carbure de silicium n'apparaît que dans les météorites et dans certaines couches géologiques contenant des veines de diamant. Cependant, la moissanite (nom du SiC en minéralogie) proposée en joaillerie est essentiellement d'origine synthétique.
Les ventes de moissanite restent confidentielles en joaillerie. Il n'a visiblement pas bénéficié de la même publicité que celle savamment orchestrée autour du diamant [Vandel 2015].

ii. SiC polycristallin

Le tableau I.2 décrit les propriétés mécaniques de SiC, qui sont essentiellement liées à l'énergie de cohésion du matériau et donc indépendantes du polytype choisi. Le SiC décrit ici est polycristallin.

Tableau I.2 - Propriétés physiques du SiC polycristallin obtenu par des procédés de frittage[Boostec 2012], ou élaboré par voie gazeuse ¤[Heurtevent 1996] comparées à celles d'autres matrices céramiques [Pierson 1996][Duval 2008] [Jefferson 2008]*

Propriétés	**Unités**	**3C-SiC** (variable selon la texture)	**Mullite (Al_2O_3-SiO_2)**	**HfC**	**ZrB2**
densité	$g.cm^{-3}$	3,20		12,67	6,09
λ conductivité thermique	$W.cm^{-1}.K^{-1}$	5	0,06	20,0	24,3
T_f ou T_s température de fusion ou sublimation	°C	>2500 (2830) (s)	1600	3928	3040
E module de Young	GPa	300-420, 400¤	220	350-510	496
Dureté		9,3 (Mohs)	6(Mohs)	26,1(Vickers)	22,5 (Vickers)
Tenacité K_{1C}	MPa	2-12	2,5	-	-
Contrainte à rupture	GPa	4	0,2	-	-
α, Coefficient d'expansion thermique	$ppm.K^{-1}$	2 à 20°C et 0,65 à 110K*, 4,6¤	5	6,6	6,6

Utilisation pour sa résistance à l'usure

Sa dureté particulièrement élevée (9,3 sur l'échelle de Mohs contre 10 pour le diamant) s'explique par une faible distance interatomique (0,189 nm), caractéristique d'une forte énergie de cohésion.
Cette dureté explique son caractère fortement abrasif qui constitue le premier marché du carbure du silicium historiquement et en terme de volume (près de 900 000 tonnes par an) [Fantozzi 2013]. Avec le procédé Acheson décrit ultérieurement, le produit obtenu se présente sous la forme d'agrégats de cristaux de SiC qui sont ensuite broyés pour donner des poudres de SiC, fortement abrasives, utilisées dans le secteur du polissage ou la découpe de wafer en microélectronique par exemple.
Plus récemment, ces propriétés de résistance à l'abrasion, couplées à sa tolérance aux hautes températures en environnement oxydant lui ont offert une place importante en tant que revêtement dur. Il est utilisé en tant que revêtement de pallier de friction et dans les micro et nano systèmes électromécaniques (MEMS et NEMS) [Wijesundara 2011].

Application structurale

Son caractère réfractaire et sa bonne tenue mécanique justifient son emploi dans l'industrie des semi-conducteurs en tant que supports de wafers, dans l'industrie céramique en guise de supports de cuisson et dans les industries métallurgiques et céramiques en tant que pièces de protection pour les hautes températures.

Plus original, le carbure de silicium est souvent employé dans les miroirs de télescopes spatiaux [Sein 2003]. Les matériaux utilisés pour ces miroirs doivent répondre à un cahier des charges très strict : ces miroirs sont utilisés à très basse température (80°K) et doivent conserver leur géométrie quelles que soient les variations de température. Ils doivent pouvoir être fabriqués sur de grands diamètres tout en contenant leur masse afin de limiter les coûts de la mise en orbite.
La distorsion thermique du carbure de silicium (soit le rapport de conductivité thermique sur le coefficient de dilatation thermique) est très faible, du fait de son faible coefficient d'expansion

thermique et de sa forte conductivité thermique. Dans l'espace, la géométrie du miroir peut être ainsi conservée malgré des changements importants de température entre ombre et soleil. Le module spécifique (ratio du module de Young sur la densité) est très élevé du fait de sa rigidité importante et de sa faible densité. Le SiC joue ainsi le rôle de matériau de structure en ménageant le poids de la pièce finale. C'est pourquoi il présente le meilleur compromis en termes de performances thermomécaniques.
En plus de ses propriétés intrinsèques, le carbure de silicium a des avantages de mises en œuvre industrielles. Il est polissable et sa rugosité de surface peut être ramenée au nm. Des dépôts réfléchissants peuvent lui être apposés. Deux éléments de SiC de petite taille peuvent être assemblés par brasage afin de constituer des miroirs de très grande taille (jusqu'à 3,5m de diamètre).
Tous ces avantages font du carbure de silicium un matériau de choix pour les miroirs de télescopes. Il a notamment été employé pour les miroirs des télescopes Herschel, Planck ou encore Osiris, embarqué sur la sonde Rosetta d'exploration de la comète 67P Churyumov-Gerasimenko [Castel 1999].

Emploi en tant que matrice dans les CMC

Cette application a été abordée dans l'introduction générale avec la description des Composites à Matrice Céramique (CMC). Revenons plus en détails sur les choix de matériaux et le design de ces CMC.

Le caractère réfractaire du carbure de silicium, thermiquement stable jusqu'à 2400-2500°C en atmosphère neutre, le destine à une utilisation aux températures élevées. Malgré des propriétés mécaniques intéressantes (module de Young, résistance à rupture et dureté élevés), l'utilisation du carbure de silicium monolithique est délicate : son caractère fragile, comme toutes les céramiques, limite son utilisation.
La solution a été d'armer cette céramique en incorporant en son sein matriciel un renfort fibreux pour former un composite fibre/$SiC_{matrice}$. Les composites qui nous intéressent emploient des renforts de type fibreux constitués de carbone ou de carbure de silicium. Un troisième matériau interfacial, appelé interphase peut être positionné entre la matrice est la fibre. Suivant la nature des différents éléments, on distingue les C_f/SiC (constitués de fibres de carbone et de matrice de carbure de silicium) et les SiC_f/SiC (fibres et matrice de SiC). Dans le composite, le comportement mécanique est contrôlé essentiellement par les fibres et le matériau d'interphase. La matrice va jouer plusieurs rôles : elle lie les fibres entre elles, les fige dans l'orientation choisie lors du tissage et les protège de l'environnement extérieur, notamment de l'oxydation.
Cette structure composite ne se contente pas de combiner les propriétés des constituants, elle fait surtout émerger une ténacité et une ductilité. Le comportement mécanique des SiC_f/SiC est dit élastique-endommageable. La déformation à rupture de la matrice est inférieure à celle du renfort : c'est un composite dit inverse. Ainsi, lors d'une sollicitation mécanique au-delà de la limite d'élasticité du composite, la matrice s'endommage en premier par multifissuration. Les fissures matricielles sont déviées le long de l'interphase constituée de pyrocarbone PyC (matériau composé de plans de carbone, orientés concentriquement à l'axe de la fibre) : cette couche va jouer le rôle de fusible mécanique en protégeant les fibres de la rupture et en réduisant la fragilité du matériau. L'effort est alors reporté sur les fibres, qui se déforment élastiquement jusqu'à leur rupture. Au-delà d'une certaine limite, la totalité des fibres rompt, ce qui entraîne alors la ruine du composite. En résumé, en assemblant un renfort céramique et une matrice céramique mécaniquement fragiles, on obtient un matériau conservant le caractère réfractaire des céramiques

et doté d'une capacité à s'endommager avec une contrainte à rupture et une ténacité proche des métaux tels que les aciers ordinaires.
La résistance à l'oxydation et la durée de vie dépendent de la fibre, de l'interphase et de la matrice. Le comportement de SiC face à des conditions oxydantes est relativement bon même si il s'oxyde. En effet, à 1000°C et sous une pression partielle d'oxygène supérieure à 100Pa, cette oxydation n'est pas problématique puisque le carbure de silicium forme en surface une couche de silice passivante qui forme une barrière protectrice vis-à-vis de l'oxydation à basse température. A plus haute température et faible pression partielle de O_2, le carbure de silicium entre en régime d'oxydation active : une récession rapide de la surface de SiC intervient suite à la formation d'espèces gazeuses (SiO, CO et CO_2) [Schneider 1995]. En présence d'une pression de vapeur d'eau, même faible, ce phénomène est accentué [Opila 1999].

En termes de design de matériaux, l'objectif est d'atteindre le meilleur comportement mécanique en chargement statique et cyclique, notamment aux hautes températures, et d'améliorer la résistance à l'oxydation et la durée de vie des pièces en chargement dans des environnements corrosifs.
Les caractéristiques des CMC élaborés sont grandement dépendantes du ratio fibres/matrice et l'agencement des fibres comme le montre le tableau récapitulatif suivant (figure I.2).

SiC/SiC matrix approach	Y Fiber, %	Matrix ~ Free silicon, %	Matrix ~ Total porosity, %	20°C CMC Directional strengths, MPa Y MCS	Y UTS	XY UTS	Z UTS	Z Thermal Conductivity, W/(m K) 20°C	1400°C	Ref.
2D-woven Sylramic-iBN fabric										
CVI-MI	18	13	5	180	460	240	15	25	18	6, 32
Full CVI	18	0	15	120	350		7	28	8	34, 35
Full PIP	21	0	<15	140	400	<100	23	8	5	34, 32
CVI-PIP	18	0	14	150	360		10	28	10	34, 35
2.5D-woven Sylramic-iBN tow										
CVI-MI	18	13	5	140	360		28	50	25	36
CVI-PIP	18	0	14	130	380		24	45	22	36

All silicon-free SiC/SiC CMC were post treated above 1500°C.

Figure I.2 – Regroupement des propriétés mécaniques de différents types de CMC [Bausal 2014]

La ruine du composite étant entrainée par l'endommagement des fibres tant mécaniquement que chimiquement, la préservation de l'intégrité des fibres est donc la principale préoccupation [Naslain 2005]. Un chargement mécanique élevé au-delà de la limite élastique du matériau crée un réseau de fissures dans la matrice et ouvre ainsi un chemin d'accès aux éléments oxydants jusqu'à la fibre. Pour améliorer le comportement à l'oxydation du composite, plusieurs stratégies sont envisageables avec un choix approprié de fibre, une protection rapprochée avec des interphases résistantes à l'oxydation ou avec une protection massive employant des matrices autocicatrisantes. Cette dernière solution a conduit au développement de matrices multicouches contenant des composés à base de bore (figure I.3) : le principe d'auto-cicatrisation repose sur la formation d'un verre à partir de l'oxydation du bore, verre qui va reboucher les fissures et ainsi stopper la progression des espèces oxydantes vers les fibres.

Figure I.3 – Matrice multicouche auto-cicatrisante élaborée par CVI autour de fibres ; certaines couches ont déviés les fissures provoquées par un chargement de la pièce (fusible mécanique) et d'autres ont formé une couche d'oxyde fluide au contact de l'oxygène diffusant à travers le réseau de fissures [Lamouroux 1999]

Les CMC ont trouvé des débouchés dans le secteur du transport et de l'énergie pour des usages en conditions oxydantes que nous allons développer.

La première utilisation en volume des CMC à matrice SiC est certainement en tant que disques de freins des véhicules de type supercar (McLaren, Porsche Ceramic Composite Brake chez Porsche...) avec environ 150 000 disques par an (contre 350 M de disques en acier) [Krenkel 2013]. Ils représentent une adaptation des technologies développées pour le freinage dans l'aéronautique (composites C/C) aux besoins spécifiques du marché automobile.
Sur un véhicule, le freinage consiste à convertir l'énergie cinétique du véhicule en énergie thermique. L'efficacité du système est quantifiable par le maximum d'énergie qui peut être dissipée en un laps de temps très court. Le tableau I.3 donne une comparaison entre les matériaux de référence pour le freinage automobile et les CMC.

Les disques sont constitués de fibres courtes de C, enrobées dans des matrices de SiC et de silicium. Comparons-le à la fonte GG-20 (matériau de référence des disques de freins sur les voitures de sport). Le premier intérêt est la densité des CMC trois fois inférieure à la fonte : des disques de diamètres plus importants mais plus légers peuvent être montés. La réduction des masses non suspendues sur un véhicule procure une meilleure tenue de route. Ces CMC ont une forte résistance aux chocs thermiques et une faible expansion thermique : une répétition de freinages violents sur piste ne conduit pas à une dégradation des disques (pas de déformation et rupture de disque, ou de phénomène de glaçage des surfaces). Du point de vue tribologique, les vitesses d'usure sont plus faibles ce qui améliore la durée de vie des freins. Les coefficients de friction des disques CMC sont élevés (de 0,4 à 0,5 similaire à ceux de la fonte), mais surtout plus stables en température, permettant ainsi au système de freinage de conserver ainsi leur efficacité même après un freinage d'urgence qui fait augmenter la température du disque. La performance pure de freinage est donc améliorée.
Cependant le montage de freins C/SiC est réservé aux véhicules luxueux ou très sportifs car il représente un coût très élevé (il faut en effet compter 2000€ par bloc de freinage) et n'a d'intérêt qu'en cas d'utilisation sévère et répétée sur circuit.

Tableau I.3- Pour une application de disque de frein automobile, comparaison des propriétés du CMC C/SiC et de la fonte grise, matériau de référence pour ce type d'application [Krenkel 2013]

Propriétés	**Unités**	C/SiC (Sigrasic SGL)	Fonte grise (GG-20)
Densité	g cm^{-3}	2,45	7,25
Contrainte à rupture	MPa	20 ... 40	200 ... 250
Module de Young	GPa	30	90 ... 110
Elongation à rupture	%	0,3	0,3 ... 0,8
Résistance aux chocs thermiques (second thermal coefficient K')	$W.m^{-1}$	> 27.000	< 5.400
Température limite de stabilité thermique	°C	1350	approx. 700
Température maximale d'utilisation	°C	900	700
Coefficient d'expansion thermique linéraire	K^{-1}	2,6 ... 3,0	9 ... 12
Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$	40	54
Capacité thermique massique (c_p)	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$	0,8	0,5

Figure I.4 – [Akebono 2014]

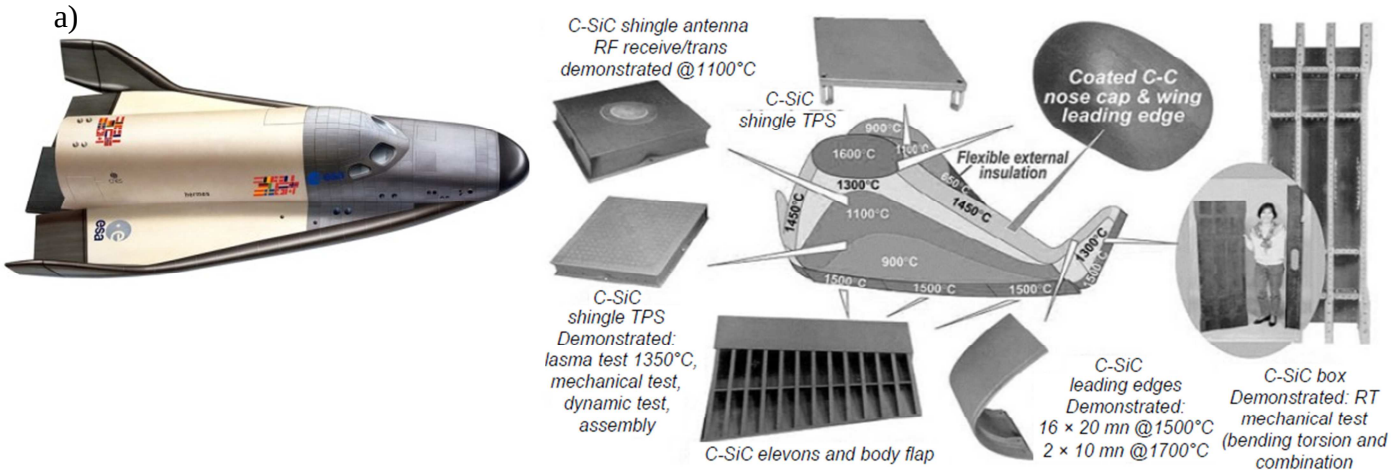
Le secteur du nucléaire s'intéresse également aux matériaux CMC SiC/SiC pour les matériaux de cœur de réacteur [Jones 2002] et les réacteurs de génération 4 à neutrons rapides qui sont en cours de développement. Les matériaux du cœur du réacteur doivent être peu absorbants et peu modérateurs pour les neutrons, avoir un caractère réfractaire, être d'excellents conducteurs thermiques et conserver un comportement acceptable sous irradiation par les neutrons rapides [Carré 2007]. La légèreté du silicium et du carbone et leurs faibles sections de capture neutronique limitent les réactions nucléaires par addition de neutron. Cette faible radioactivité induite lors de l'exposition à de forts niveaux de rayonnement et leur tolérance vis-à-vis des flux neutroniques sont leurs principaux avantages sur les superalliages [Raffray 2001].

Les CMC à matrice SiC sont également des candidats intéressants pour les pièces de structure des navettes spatiales exposées aux hautes températures [Naslain 2005]. Pour ces applications, les températures maximales des pièces sont entre 800 et 1600°C (figure I.5.a) et les structures sont

soumises à des chocs thermiques et des chargements mécaniques cycliques sous atmosphère oxydante ablative ou passivante. Les durées de vie attendues sont de plusieurs dizaines d'heures. En concurrence avec une technologie aluminium + isolation thermique, la forte réfractarité des CMC à base de fibres de carbone (2500°C contre environ 650°C pour la solution métallique) a joué en leur faveur. Ces CMC C_f/SiC ont été envisagés sur le projet européen de navette spatiale Hermès dans les années 1990 puis utilisés dernièrement sur le démonstrateur européen de rentrée atmosphérique, l'IXV (figure I.5.a). Des matériaux, autre que le SiC peuvent être utilisés comme les CMC à matrice ultra réfractaire tels que HfC et ZrB2 (tableau I.2) destinés à des températures bien plus élevées que le SiC, mais dont l'utilisation est limitée par la densité, la faible résistance à l'oxydation et la difficulté d'élaboration.

Les CMC à matrice SiC sont également utilisés dans le secteur aéronautique militaire, en tant que volets secondaires de l'arrière corps du turboréacteur militaire M88 (figure I.5.b), qui propulse l'avion de chasse Rafale de Dassault Aviation [Cavalier 2009]. L'utilisation de CMC C_f/SiC, permet un gain de masse voisin de 50% par rapport à une version métallique en Inconel 718, tout en autorisant des températures de fonctionnement accrues (700°C en zone aval du volet).
Dans le secteur aéronautique civil, les axes de recherche actuels s'orientent vers une limitation des émissions de gaz à effet de serre. Plusieurs pistes sont dans ce but explorées, parmi lesquelles l'allégement des groupes propulseurs et l'augmentation des températures de fonctionnement des réacteurs permettant ainsi un gain en consommation [Tong 2006]. Après avoir été déployée avec succès dans le domaine de l'aérospatiale et militaire, l'utilisation des CMC est envisagée dans le secteur aéronautique civil : les motoristes s'intéressent ainsi à l'utilisation des CMC à matrice SiC sur certaines parties des moteurs d'avion civil. Dans les parties moyennement chaudes des réacteurs (<800°C), ces CMC entrent en concurrence avec les oxydes-oxydes (avec matrice de mullite par exemple – tableau I.2) qui restent réservés à des zones mécaniquement moins chargées. Un mélangeur prototype en CMC a été créé par Herakles (groupe Safran) et monté sur un turboréacteur CFM-56 [Bouillon 2014]. Cette pièce mécanique statique fonctionne dans un environnement moteur sévère à fort gradient de température et contribue à l'efficacité et au rendement du système (mélange optimisé des gaz chauds du flux primaire moteur et froid venant de la soufflante). Contre 66 kg en version métallique, la masse de la pièce en céramique est réduite à 45 kg. Grâce à l'utilisation de barrières environnementales, l'utilisation de CMC à matrice SiC est également envisagée dans les chambres de combustion à des températures comprises entre 1200 et 1400°C.

a)



b)

c)

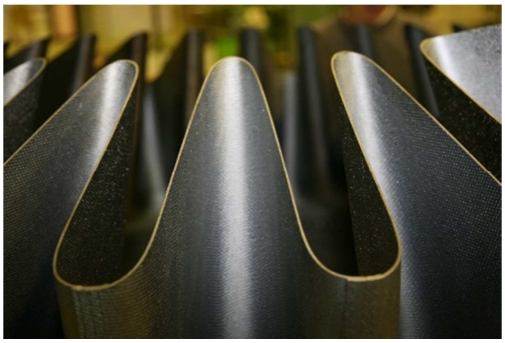


Figure I.5 – a) les différents éléments CMC de protection thermique du projet de navette spatiale européenne Hermes. [Naslain 2005][ESA]. b) Volet secondaire en CMC du M88, moteur du Rafale [Herakles 2015] c) prototype de mélangeur CMC [Herakles 2015]

Ainsi, les applications du carbure de silicium découlent de ses propriétés électroniques ou mécaniques conservées même à haute température, ce qui en fait un matériau de prédilection pour les environnements hostiles à la plupart des autres matériaux.
Cependant, dans le domaine de l'électronique, les inhomogénéités de composition ou impuretés dans les matériaux finaux sont pénalisantes. Pour les CMC, la porosité ou l'endommagement des fibres durant l'étape d'élaboration de la matrice limitent les performances de ces matériaux. Ces phénomènes peuvent être réduits par un choix approprié du procédé d'élaboration comme nous allons le découvrir dans le chapitre suivant.

II. Procédés d'élaboration

Suivant l'application visée, différents types de croissance de SiC sont recherchés, ce qui conduit à l'emploi de techniques et procédés d'élaboration particuliers. Nous allons présenter de manière succincte différentes méthodes d'élaboration de SiC pour les domaines de la microélectronique et des CMC, puis nous centrerons notre propos sur la technique utilisée dans cette étude, à savoir le dépôt chimique en phase vapeur dans un réacteur à paroi chaude fonctionnant à basse pression.

L'étude du diagramme de phase Si-C montre la difficulté d'élaboration de SiC. Ce composé défini à fusion non congruente ne peut pas s'obtenir par des procédés de simple fusion.

Historiquement, le premier procédé industriel a été développé par Acheson à la fin du XIXème siècle. Il est encore utilisé aujourd'hui pour élaborer par voie solide des grains grossiers de carbure de silicium en chauffant un mélange pulvérulent de silice et de coke. Afin d'améliorer la pureté et la cristallinité des dépôts pour des applications microélectroniques, des procédés de sublimation ont été développés à partir de 1955 par Lély pour la production de monocristaux de grande pureté. Ce procédé a été amélioré par Tairov et Tsvetkov en 1978 avec l'utilisation de germes monocristallins afin de produire des cristaux de SiC massifs [Tariov 1978]. Depuis une dizaine d'années, les procédés chimiques en voie gazeuse essaient de supplanter ces procédés physiques, avec l'élaboration de couches à croissance épitaxiale par CVD [Pedersen 12].
Les composites à matrice SiC (C/SiC ou SiC/SiC) sont élaborés suivant différentes voies qui se différencient par la nature du précurseur utilisé pour la densification des préformes fibreuses. On peut distinguer la voie céramique traditionnelle, la voie liquide et la voie gazeuse [Naslain 2004]. Nous développerons ces deux derniers procédés, en se concentrant plus spécifiquement sur le procédé par voie gazeuse qui s'inscrit dans le cadre de notre étude.

1. Procédés de production de matrice SiC par voie liquide

L'élaboration de CMC à matrice SiC par voie liquide est décrite essentiellement par deux procédés, le procédé PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) et le procédé RMI (Reactive Melt Infiltration). Ce sont les voies qui sont privilégiées pour l'obtention des disques de freins CMC [Krenkel 2001].
Le procédé PIP consiste en l'imprégnation d'une préforme fibreuse par un précurseur polymérique pré-céramique en solution, suivi d'une étape de réticulation puis de pyrolyse [Interrante 1995]. Le choix du précurseur résulte d'un compromis entre un bon mouillage du matériau à densifier et une viscosité suffisamment faible pour pénétrer dans le réseau poreux. Lors de l'élaboration d'une matrice de carbure de silicium, les polymères de type polycarbosilane (PCS) ou polyvinylsilane sont privilégiés. Ils sont transformés en céramique de type Si-C suite à des traitements thermiques entre 1000 et 1400 °C sous atmosphère inerte ou sous hydrogène. Le taux de céramisation est variable suivant les paramètres opératoires (précurseur, atmosphère, température) mais généralement compris entre 69 et 90% [Naslain 2005]. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement gazeux et d'un important retrait, ce qui entraine l'apparition de nombreuses porosités. Afin de combler cette porosité résiduelle, il est nécessaire de réaliser plusieurs cycles d'imprégnation/pyrolyse, de manière à atteindre des taux de densification suffisants (généralement de 6 à 10 cycles) [Zheng 1998].
Dans le procédé RMI, la préforme fibreuse est en premier lieu consolidée par du carbone par CVI ou PIP puis est chargé avec des poudres de carbone. Le matériau est ensuite infiltré par du silicium liquide, porté à une température légèrement supérieure à sa température de fusion (Tf = 1410 °C) [Hillig 1988]. Le silicium va alors réagir avec le carbone dans la préforme selon la réaction : $C(s) + Si(l) \rightarrow SiC(s)$. Des problèmes sont inhérents à ce procédé [Naslain, 2004]. Le premier concerne la présence de silicium libre résiduel dans la matrice qui n'a pas pu réagir avec le carbone lorsque la couche de SiC formée est trop épaisse. Sa présence induit une dégradation du comportement réfractaire et des propriétés mécaniques du matériau. Le second problème concerne la fragilisation des fibres ou des interphases par leur réaction avec le silicium. Des méthodes ont été développées pour limiter ce phénomène en élaborant des interphases multicouches protectrices de type PyC/SiC (le SiC, si il est saturé en C, n'étant pas réactif vis-à-vis du silicium)[Luthra 1993] ou simplement en déposant des épaisseurs de pyrocarbone plus importantes, qui jouent le rôle de couche sacrificielle. Par cette dernière méthode, des composites dont la porosité ouverte est presque totalement comblée ont été obtenus [Krenkel 2001].

La voie gazeuse, permet de contourner la plupart de ces problèmes, mais en contrepartie en amène de nouveaux que nous présentons ci-après.

2. Procédés de production de matrice SiC par voie gazeuse

Les procédés d'élaboration par voie gazeuse CVI ont été mis au point à partir des années 1960 aux Etats-Unis et en Russie afin d'élaborer des composites à matrice céramique. Il en existe différentes variantes : isotherme, à gradient de pression, pulsé en pression, à gradient de température, par caléfaction (procédé Kalamazoo ou *film boiling*) [Golecki 1997] [Langlais 2000]… Nous nous limiterons au procédé de LPCVD (Low Pressure Chemical vapor Deposition) et I-CVI (Isothermal & Isobar Chemical Vapor Infiltration) utilisés dans cette étude.
Les avantages des procédés par voie gazeuse sont :

- Des températures d'élaboration modérées, bien inférieures aux températures de frittage des matériaux réfractaires, permettant aussi de préserver l'intégrité des fibres.
- La possibilité de produire des matériaux d'une grande pureté.
- L'élaboration de dépôt uniforme avec une bonne répétabilité sur des pièces de forme complexe.
- Le contrôle de la structure cristalline et de la morphologie.
- Le contrôle des vitesses de dépôt
- La possibilité d'utiliser une grande variété de précurseurs gazeux pour l'élaboration du dépôt comme les halogénures, les hydrures, les hydroxydes et les organométalliques.

Les inconvénients sont :

- Le danger causé par l'utilisation et la production de réactifs et produits gazeux qui sont toxiques, corrosifs, inflammables et/ou explosifs.
- En infiltration, une densité finale moins élevée que par voie liquide.
- Le temps d'élaboration des pièces (plusieurs centaines d'heures) et donc le coût final des matériaux élaborés.

On distingue l'élaboration de dépôts par CVD (par exemple pour le domaine de la microélectronique) de la réalisation de CMC qui résulte de la densification d'une préforme fibreuse par le procédé CVI.

i. Croissance d'un dépôt par CVD

Le procédé CVD consiste à déposer un solide à la surface d'un substrat chaud par réaction des précurseurs gazeux. Ce processus global est guidé par la thermodynamique et contrôlé par la cinétique chimique ou la diffusion. Il met en jeu des processus physico chimiques complexes qui regroupent des phénomènes de transport et des réactions chimiques homogènes et hétérogènes, des phénomènes qui sont en compétition.

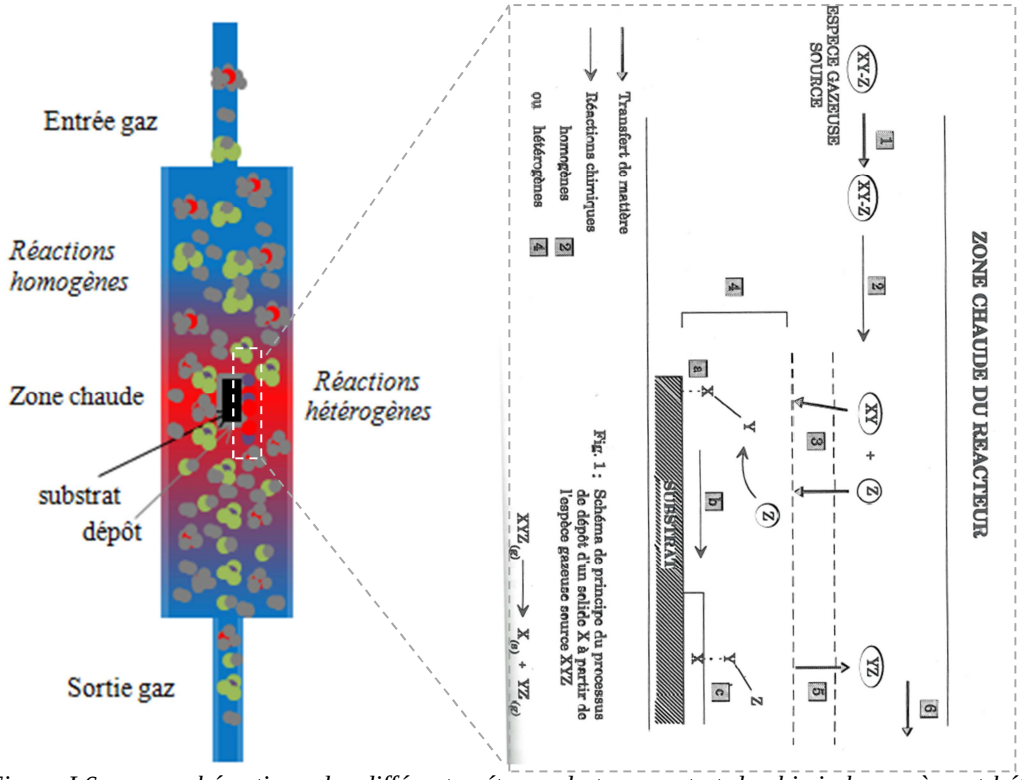


Figure I.6 – vue schématique des différentes étapes de transport et de chimie homogène et hétérogène se déroulant dans un réacteur de CVD vertical à paroi chaude [Lespiaux 1992]

Les différentes étapes du procédé sont :

❶Transport par convection forcée des précurseurs gazeux jusqu'à la zone chaude du réacteur

❷Réactions en phase homogène des précurseurs initiaux

❸Transport par diffusion des précurseurs gazeux, des intermédiaires réactionnels et des précurseurs ultimes de dépôts à travers la couche limite à la surface du substrat

❹Réactions hétérogènes à la surface du substrat

- Adsorption des réactifs (physisorption et/ou chimisorption)
- Diffusion de ces espèces à la surface
- Réaction chimique à la surface
- Nucléation hétérogène (germination), croissance du matériau déposé
- Désorption des sous-produits de réaction

❺Transport par diffusion en sens inverse des sous-produits à travers la couche limite

❻Transport par convection forcée et évacuation

Les réactions entre espèces gazeuse, dites homogènes, et les réactions hétérogènes ont plus ou moins d'importance suivant le type de CVD considéré. En effet, on peut distinguer deux procédés, distincts par leurs méthodes de chauffage avec des réacteurs dits à paroi froide ou à paroi chaude. Dans le cas des réacteurs à paroi froide, seul le substrat est chauffé et le dépôt se forme préférentiellement sur les parties chaudes. Dans ces réacteurs, de forts gradients thermiques apparaissent dans la phase gazeuse au-dessus des substrats. Les précurseurs sont transportés jusqu'à la surface du substrat sans chauffage préalable. Les réactions hétérogènes sont favorisées au détriment des réactions homogènes. Ce type de réacteur a été longtemps privilégié pour les dépôts à croissance épitaxiale car ils favorisent les rendements de dépôt sur le substrat en limitant les dépôts sur les parois. Dans le cas des réacteurs à paroi chaude, les parois du réacteur sont également chauffées et le transfert de chaleur au substrat s'effectue de manière conductive et

convective par le gaz mais également de manière radiative par les parois du four. Dans les conditions de débit fort à modéré, la température réelle du gaz peut être inférieure à celle des parois, car les gaz absorbent très peu de chaleur rayonnée. Les précurseurs gazeux initiaux se décomposent pour former plus ou moins d'espèces gazeuses intermédiaires radicalaires ou non. Les réactions en phase homogène sont contrôlées essentiellement par la réactivité des précurseurs gazeux en fonction des paramètres opératoires tels que la température d'élaboration, la pression totale du mélange gazeux, le temp de séjour des gaz en zone chaude et leur pression partielle. Ce dernier paramètre est primordial car il contrôle la sursaturation de l'espèce. Si la pression partielle du gaz est supérieure à sa pression à l'équilibre thermodynamique, il y a sursaturation et ce composé se condense à l'interface avec le substrat afin de réduire sa pression partielle et ainsi se rapprocher de l'équilibre thermodynamique. Dans certaines conditions de sursaturation, des processus dit parasites peuvent apparaître comme la nucléation en phase homogène de particules solides telles que des poudres.
La croissance épitaxiale est un cas particulier de CVD où la nature du substrat a un rôle majeur. Ce procédé consiste à faire croître un film cristallin sur un substrat monocristallin, le substrat agissant comme le germe initial de croissance à la couche mince [Pierson 1999]. En comparaison avec les conditions de CVD classique, il se déroule généralement aux températures très élevées et dans des conditions de faible sursaturation des précurseurs.

Les réactions entre les espèces gazeuses et la surface du dépôt semblent plutôt bien comprises dans le cas des dépôts à croissance épitaxiale [La Via 2014]. Dans le cas des dépôts polycristallins élaborés dans des conditions de plus forte sursaturation propres à la CVI, les mécanismes proposés sont plus succincts [Loumagne 1995]. Dans ce cas, le mode de dépôt du carbure de silicium est de type Volmer-Weber : il y a une étape de nucléation initiale, suivie d'une croissance avec sélection d'orientations [Teyssandier 1999]. Le dépôt obtenu est constitué d'une multitude de germes formant un dépôt polycristallin.

Le processus global de formation d'un dépôt de SiC comporte de multiples étapes, qu'il est difficile d'étudier séparément. D'un point de vue cinétique, la vitesse globale de formation de SiC est imposée par l'étape limitante, à savoir la plus lente des étapes en série. Ainsi, suivant les conditions opératoires du réacteur, la cinétique de dépôt du procédé peut suivre 2 types de régimes, illustrés en figure I.7 :

- Le régime de contrôle par les réactions chimiques, appelé RCC, lorsque les réactions chimiques homogènes ou hétérogènes contrôlent la cinétique de dépôt. Ce régime est rencontré généralement aux basses pressions et températures.
- Le régime de contrôle par l'apport de matière, c.-à-d. limité par le transfert de masse, appelé RTM, où les réactions chimiques sont plus rapides que ne l'est l'apport d'espèces réactives. C'est un régime que l'on rencontre généralement à plus haute température et pression.

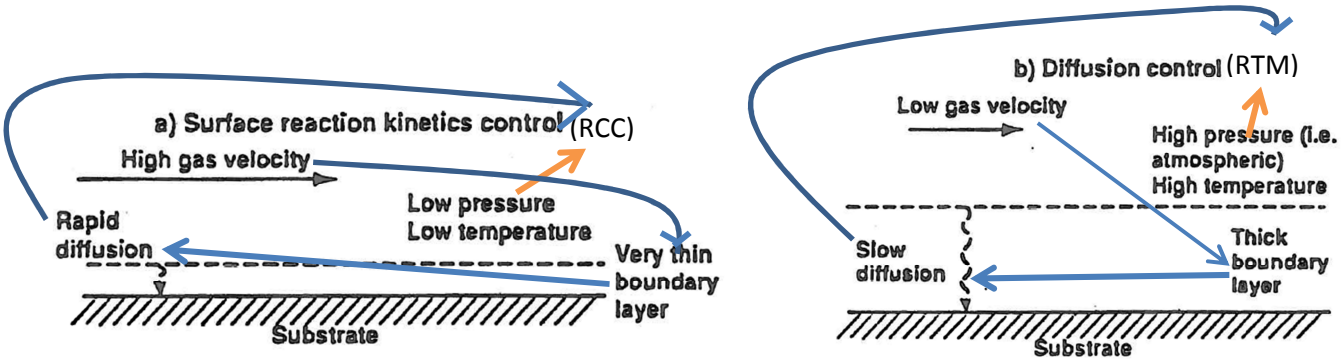


Figure I.7 – Illustration du régime de dépôt limité par les cinétiques chimiques (a) et limité par les transferts de masse (b) [Pierson 1999]

L'écoulement des gaz au voisinage du substrat induit une couche limite de diffusion au travers de laquelle la vitesse des gaz varie fortement et la composition des gaz peut s'écarter de la composition globale au loin du substrat. Conjugué aux effets de la température et de la pression totale, l'épaisseur de la couche limite va déterminer la nature du régime. L'épaisseur de cette couche diminue avec l'augmentation du débit total et la cinétique bascule en régime RCC. Au contraire, la diminution du débit total conduit à une augmentation de l'épaisseur de la couche, ce qui conduit à un temps de diffusion plus long et entraine un basculement en régime RTM.

ii. Infiltration d'un milieu poreux : la densification par le procédé CVI

Le procédé CVI consiste à faire croître un dépôt solide au sein d'un matériau poreux afin de le densifier [Vignoles 2015]. Pour l'élaboration des CMC, ce matériau poreux est une préforme fibreuse constituée de fils tissés selon différents motifs. Ces fils sont constitués de fibres unitaires (entre 500 et 3000 fibres de C ou de SiC par fil) qui ont des diamètres compris entre 5 et 15 µm. Cet assemblage de fibres et de fils crée un réseau de porosité de forme complexe avec une distribution de taille de pores inférieure à 500µm.

Cette préforme est installée dans des outillages pour maintenir les différentes couches de tissus. L'ensemble est ensuite placé dans un réacteur à paroi chaude à des températures comprises entre 900 et 1100 °C et à pression réduite (P < 10kPa) [Golecki 1997]. Au cours de ce procédé, les dépôts de l'interphase et de la matrice sont réalisés successivement grâce à des précurseurs gazeux de nature différente.

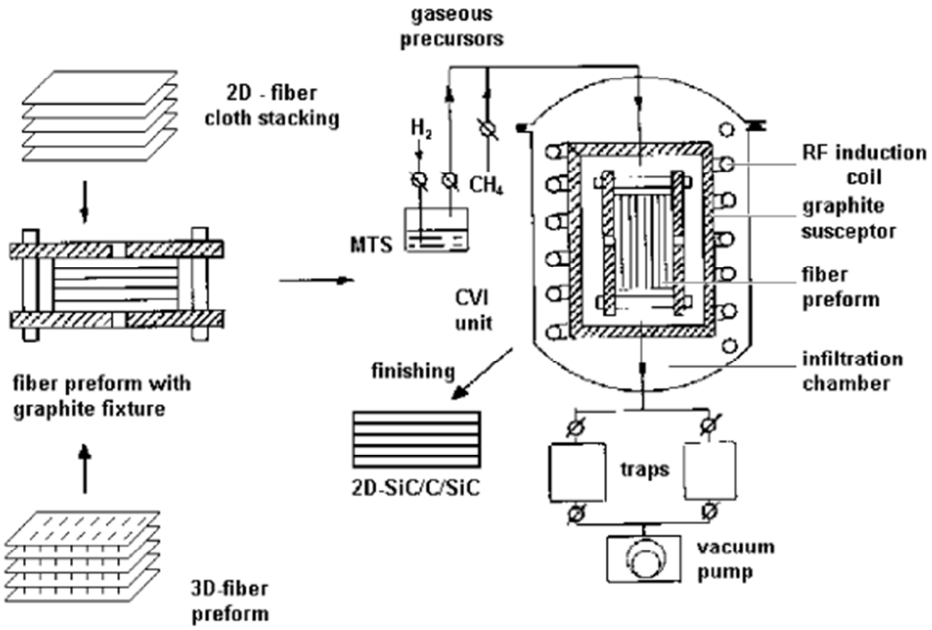


Figure I.8 – Vue schématique des différentes étapes pour l'élaboration de CMC par voie gazeuse [Naslain 2004]

L'élaboration par CVI fait intervenir les mêmes étapes que le procédé CVD présenté à la figure I.6 mais elle doit prendre en compte une difficulté supplémentaire. En effet, la diffusion des précurseurs ne se fait plus seulement au travers de la couche limite mais également au sein du milieu poreux pour amener les espèces réactives au cœur de la préforme (figure I.9).

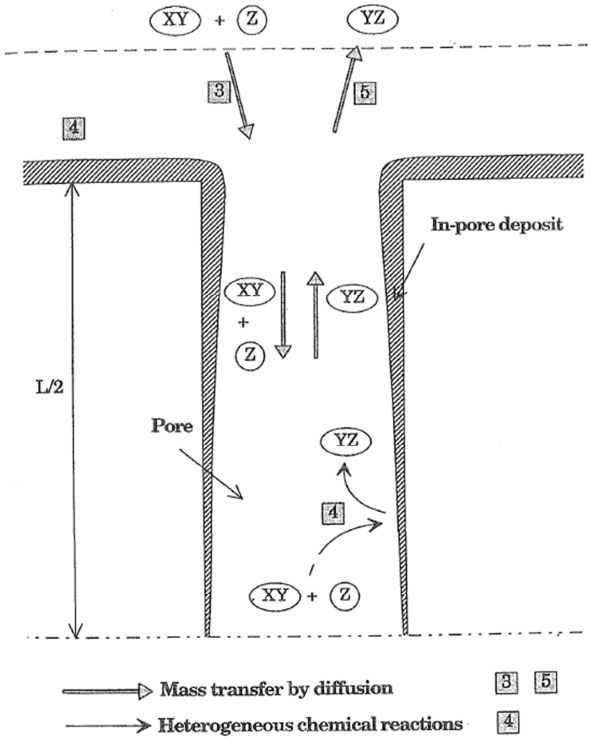


Figure I.9 – Vue schématique des différentes étapes de transport et de chimie homogène et hétérogène en CVI [Langlais 2005]

Le paramètre important de la CVI est le rapport de la vitesse de dépôt sur la vitesse de diffusion des espèces gazeuses au sein de la préforme. Différents profils d'épaisseur, illustrés en figure I.10 peuvent apparaître.

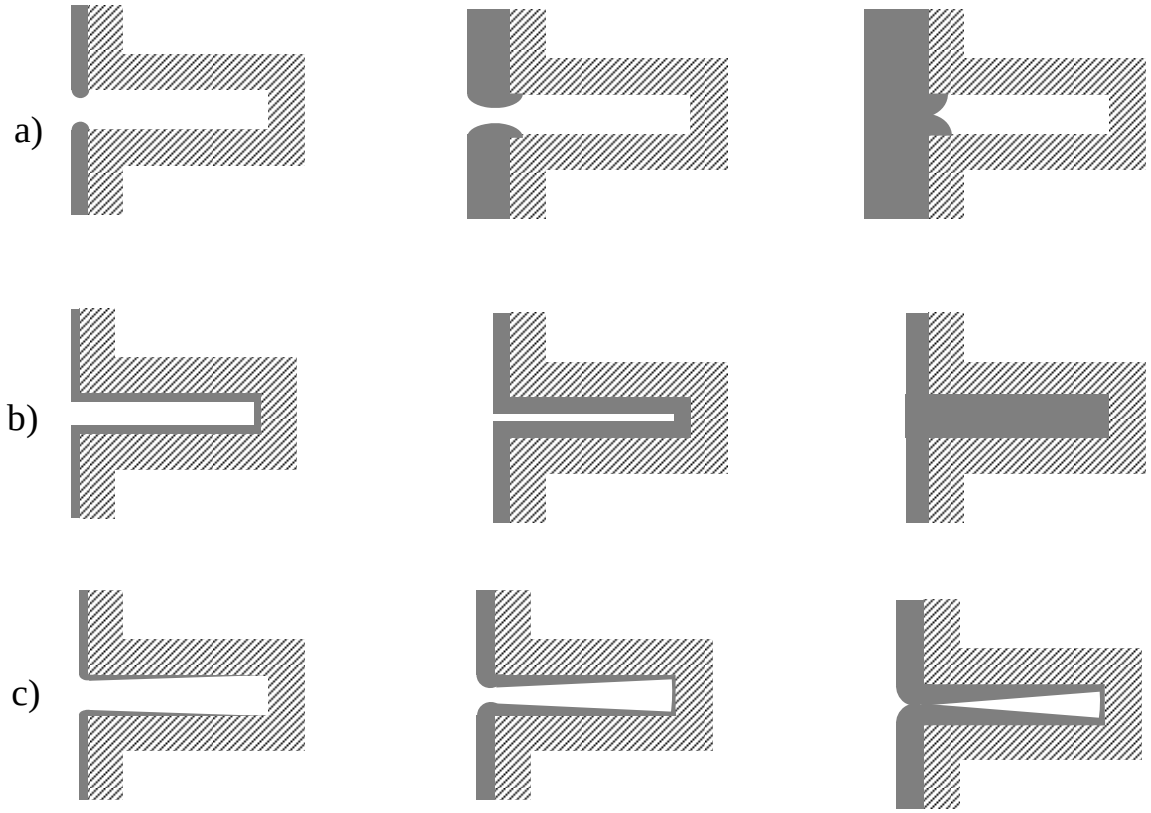


Figure I.10 – Illustration des profils d'épaisseur de dépôt à l'intérieur d'un pore
a) Vitesse de réaction >> vitesse de diffusion → obstruction des pores en entrée
b) Vitesse de diffusion >> vitesse de réaction → bonne densification des pores, cas idéal
c) Cas intermédiaire, vitesse de réaction ≈ vitesse de diffusion → infiltration partielle et porosité résiduelle importante

Généralement, l'obturation des pores en surface apparait alors qu'une forte porosité non comblée subsiste à l'intérieure de la préforme [Fitzer 1986], illustré par la figure I.10.c. Les espèces gazeuses sont transportées par diffusion au sein de la préforme avec des vitesses différentes selon les espèces gazeuses (c.-à-d. selon le diamètre et la masse des espèces, le diamètre des pores, la température, la pression…). Comme le temps de séjour des espèces gazeuses au cœur de la préforme est plus élevé que dans le milieu libre, il peut également apparaitre un état d'avancement plus important des réactions en phase homogène. De plus, les réactions hétérogènes consomment une partie des espèces réactives avant qu'elles n'aient le temps de diffuser à cœur, ce qui entraine un appauvrissement local dans la porosité. Enfin, les réactions hétérogènes produisent de nouvelles espèces gazeuses. L'évacuation de ces sous-produits est également limitée par la diffusion, ce qui peut nuire au renouvellement de la phase gazeuse au cœur de la préforme [Lespiaux 1992]. Avec la diminution de l'ouverture des pores consécutive au dépôt, la résistance aux transferts d'espèces dans la préforme augmente également. La conjugaison de ces phénomènes conduit à des différences de composition entre la phase gazeuse dans le milieu libre et le milieu poreux de la préforme. Cela peut même conduire à des changements de mécanisme de dépôt entre la surface et le cœur de la préforme : alors qu'en surface, le régime de dépôt est limité par les cinétiques chimiques, au sein de la préforme, la diffusion limite l'apport d'espèces réactives au cœur de la préforme, qui pourrait conduire à un régime de dépôt limité par les transferts de masse [Golecki 1997]. L'ensemble de ces phénomènes explique les gradients d'épaisseur de dépôt depuis la surface jusqu'au cœur de la préforme.

Les paramètres d'élaboration I-CVI doivent être optimisés de façon à gérer la compétition entre le transport de matière, c.-à-d. la vitesse de diffusion des espèces gazeuses au sein des porosités et les réactions chimiques hétérogènes, c.-à-d. la vitesse de formation du dépôt solide : la vitesse de diffusion doit rester supérieure à la vitesse de dépôt pour limiter les gradients (figure I.10.b). Les paramètres optimaux d'élaboration des CMC sont réduits à une fenêtre de paramètres du procédé I-CVI. De manière générale, pour limiter les gradients d'épaisseur, la température est abaissée de façon à réduire les vitesses de dépôt et la pression totale est abaissée de manière à améliorer la diffusion. Cette stratégie engendre un allongement des temps d'élaboration. Industriellement, on préfère effectuer des opérations d'usinage (opération appelé écroutage) qui consiste à supprimer cette couche de surface étanche afin de rouvrir les chemins d'accès au gaz. La répétition de cycle d'infiltration/usinage (figure I.11) permet en pratique d'obtenir une bonne homogénéité d'infiltration [Sotirchos 1991].

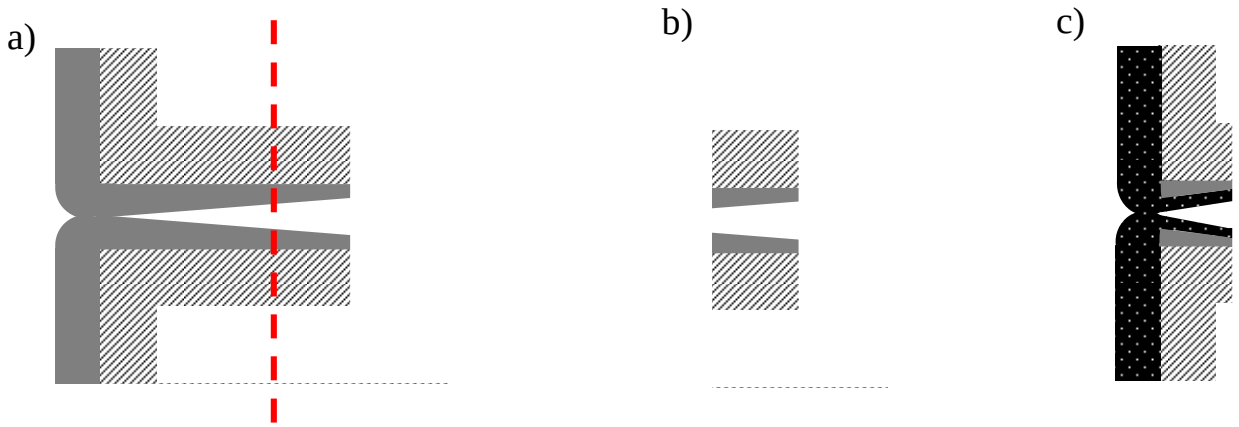


Figure I.11 – illustration d'un cycle d'infiltration/écroutage

a) Apres un premier cycle d'infiltration et avant l'opération d'usinage, positionnement de la zone à supprimer à gauche du trait rouge

b) La préforme partiellement infiltrée subit d'une opération d'usinage apellé « écroutage" afin de rouvrir l'entrée des porosités

c) La préforme subit un deuxième cycle d'infiltration

Ainsi apparait la principale limitation de ce procédé : sa lenteur et par conséquent son coût. La densification d'une pièce avec ce procédé requiert typiquement plusieurs centaines d'heures.

Jusqu'à présent, **l'axe technologique a été privilégié pour améliorer l'infiltration** en jouant sur :

- l'amélioration du transport des espèces à cœur de préforme. Des procédés dérivés de la I-CVI ont été développés telles que la CVI à flux forcé (F-CVI) pour améliorer la diffusion des espèces.
- l'homogénéisation de la composition des gaz entre le milieu libre et le milieu poreux avec le développement de la CVI pulsée.
- Une température à cœur de préforme plus élevée qu'en périphérie avec la CVI à gradient de température (TG-CVI) ou avec un couplage direct du substrat.

Un développement récent de la TG-CVI est le procédé de caléfaction (procédé Kalamazoo ou *film boiling*) [David 1997]. La préforme, enroulée autour d'un suscepteur, est immergée dans un précurseur liquide. La densification est obtenue par décomposition de ce précurseur au contact de la préforme chauffée. Les temps de densification sont particulièrement rapides et le gradient

d'épaisseur entre le cœur et la périphérie semble limité. Des gradients de composition sont parfois observables.

Cependant, ces technologies n'ont pas remplacé l'I-CVI pour la production industrielle de CMC et aucun procédé ne semble répondre de façon satisfaisante à la problématique de limitation des temps d'élaboration tout en conservant une homogénéité d'épaisseur et de composition. Actuellement, c'est une combinaison des procédés voie liquide et voie gazeuse qui semble privilégiée pour l'élaboration des CMC [Fantozzi 2011].

3. Synthèse des relations procédés voie gazeuse-propriétés de SiC

Le tableau suivant résume les conditions d'élaboration utilisées pour obtenir des matériaux composés de SiC pur, l'un polycristallin au sein d'une préforme poreuse pour l'élaboration de CMC par CVI, l'autre monocristallin sur un wafer pour le domaine de la microélectronique.

Tableau I.4 – comparaison des conditions d'élaboration et de la structure des matériaux élaborés à partir d'un précurseur gazeux identique

	Elaboration de SiC par voie gazeuse	
Publication	[Christin 1980]	[Lu 2005]
Procédé	CVI	CVD
Application	CMC	microélectronique
Précurseur	**CH_3SiCl_3/H_2**	
Substrat	préforme fibreuse de 20 mm de diamètre et 20 mm de hauteur. (fibres de 10 à 20µm et porosité de 50%)	wafers n-type 6H- et 4H-SiC (orientation 0001)
Rapport de débits $\alpha=Q(H_2)/Q(CH_3SiCl_3)$	$\alpha=9$	$21<\alpha<102$
Débit total	100-1000 sccm	>3000 sccm (2000 Ar + 1000 H_2)
Pression	1-50kPa (classiquement entre 1et 10kpa)	13kPa
Température	900-1100°C	1300 -1700°C
Type de réacteur	Paroi chaude privilégiée pour limiter les gradients de température et homogénéiser les épaisseurs de dépôts	Paroi froide privilégiée pour améliorer les rendements en limitant les dépôts sur les parois
Nature cristalline du matériau élaboré	SiC_β polycristallin	2H-SiC monocristallin
Type de croissance	Nucléation/croissance	épitaxiale

Ces deux exemples montrent qu'à partir du même précurseur mono-sourcé de carbone et de silicium, deux types de dépôt monocristallin et polycristallin peuvent être obtenus en changeant simplement les conditions d'élaboration. Les conditions favorables à la croissance épitaxiale sont une faible sursaturation (d'où des taux de dilution des précurseurs importants) et des températures de dépôt élevées (pour fournir une mobilité de surface élevée aux espèces adsorbées afin qu'elles privilégient la croissance suivant l'orientation qui aura la plus faible énergie interfaciale). Au

contraire, l'infiltration d'un dépôt polycristallin de SiC est la résultante de conditions de sursaturation plus élevées et de températures de dépôt inférieures : la mobilité des espèces adsorbées est limitée, ce qui provoque un type de croissance en deux temps avec une première phase de nucléation en différents points du substrat suivie d'une croissance par ilots.

La question de l'influence du précurseur initial sur le dépôt se pose alors. C'est l'objet du paragraphe suivant : indépendamment du type de croissance, il s'agit d'entrevoir les gammes de fonctionnement et les performances (nature du dépôt, robustesse du procédé…) de différents systèmes chimiques permettant d'élaborer SiC par voie gazeuse.

III. Etat de l'art – Les systèmes chimiques utilisés pour l'élaboration de SiC par voie gazeuse

En trouvant les conditions d'élaborations adaptées (T, P, t_s…), l'élaboration par voie gazeuse d'un dépôt de SiC devrait théoriquement être possible à partir de n'importe quel précurseur gazeux ou vaporisable contenant un ou plusieurs atomes de Si et de C. C'est ce qu'a montré Schlichting en effectuant une revue de la CVD du SiC à partir de différents précurseurs sur la base des travaux scientifiques produits jusqu'à la fin des années 70 [Schlichting 1980].

Dans la littérature, on distingue deux grandes familles de système chimique : Si-H-C et Si-H-C-Cl. Dans chacun de ces systèmes chimiques, il est possible d'utiliser une seule molécule contenant à la fois silicium et carbone, système que nous qualifierons de «mono-sourcé », ou bien deux molécules distinctes apportant le silicium et le carbone, que l'on qualifiera de « bi-sourcé ».

Nous proposons un état de l'art récent de ces systèmes afin d'identifier la diversité des précurseurs permettant d'élaborer des dépôts de carbure de silicium et de comprendre l'intérêt de certains précurseurs pour des applications spécifiques. En insistant sur les avantages et inconvénients des différents systèmes, l'objectif est de proposer un système chimique optimisé pour l'élaboration de matériaux composites à matrice céramique, parmi nombre de systèmes réservés habituellement à d'autres applications.

Nous étudierons dans un premier temps le système Si-H-C, en distinguant les systèmes mono-sourcés et bi-sourcés, puis nous nous concentrerons sur le système Si-H-C-Cl en appliquant la même démarche.

1. Le système Si-H-C

Dans le domaine de la microélectronique, la croissance épitaxiale de SiC à partir du système Si-H-C a été étudiée pour des applications où les technologies à base de silicium n'étaient plus fonctionnelles.

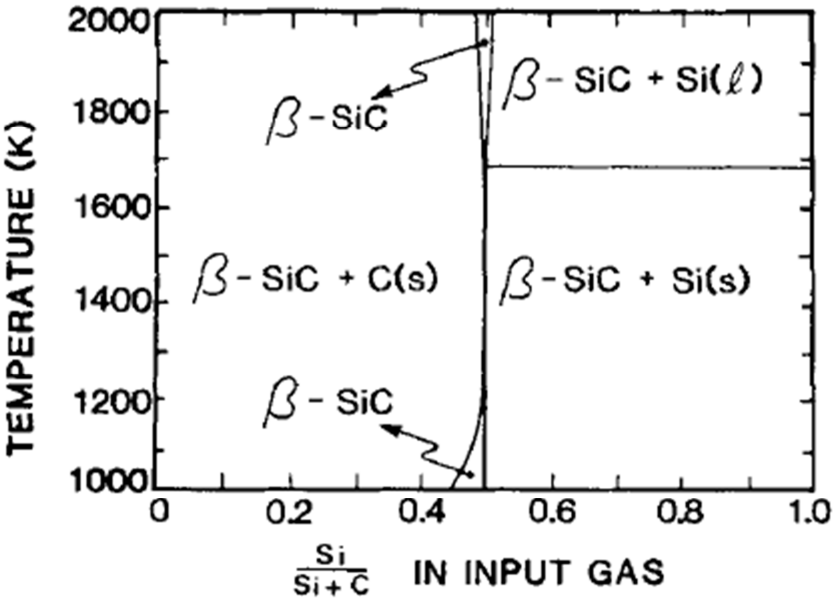


Figure I.12 – Domaine d'existence du solide à l'équilibre thermodynamique en fonction de la composition du mélange gazeux initial à partir d'un mélange $SiH_4/CH_4/H_2$ avec $H_2/(SiH_4+CH_4)=10$ à P=10kPa[Kingon 1983]

Tableau I.5 Comparaison des différents précurseurs mono-sourcés et bi-sourcés appartenant au système chimique Si-H-C permettant d'élaborer SiC par voie gazeuse

	Précurseurs Si	Prec. C	reducteur ou gaz vecteur	C/Si_{gaz}	Composition du mélange gazeux injecté	T depot (°C)	Pression (Pa)	Vitesse de dépôt (µm/h)	nature du depot	Type de CVD	Applications	References
Mono-sourcés	methylsilane (MTS) CH_3SiH_3	/	H_2	1		900-1100	133	?		TPCVD	électronique	[Yasui 2001]
			H_2-PH_3		20sccm(MMS)-10sccm(H_2)-PH_3 doping gaz	650-850	1,33-200	0,3 (T<850°C)	p-SiC.	LPCVD – paroi froide	revêtement	[Ohshita 1995]
			HCl-H_2-ClF_3-N_2		50sccm(MMS)-0,2slm(HCl)-2slm(H_2)	600-1100	atm	Jusqu'à 0,7	SiC+Si (Red HCl)	paroi froide	revêtement	[Habuka 2007]
			H_2		40-1800sccm(H_2/MMS)-100-400sccm(tot)	750-900	13-133	Jusqu'à 1		LPCVD - paroi froide	électronique	[Golecki 1992]
	Tétraméthylsilane (TMS) $(CH_3)_4Si$	/	Ar-NH_3	4	6sccm(MTS)-26sccm(NH_3)-33sccm(Ar)	350		?	SiCH	PECVD		[Soum 2013]
			H_2		15cm3/min(TMS)-100cm3/min(H_2)	1100-1500	2000	Jusqu'à 40	SiC	LPCVD		[Figueras 1991]
			H_2		0,5-15sccm(TMS)-1-2slm(H_2)	900-1150	66-200	Jusqu'4	SiC+C-SiC	LPCVD – paroi chaude		[Clavaguera 1997]
	Tétraéthylsilane (TES) $(C_2H_5)_4Si$	/	H_2 ou He	8	0,8-2 sccm (TES) – 7,5-8,3 (H_2 ou He)	800-1000	1333	jusqu'à 8mg/h/cm²	SiC+Si SiC SiC+C	paroi froide		[Maury 1995]
	1,3 disilanebutane $SiH_3CH_2SiH_2CH_3$	/	H_2	1	?	650-900	25-55	1-2,5	SiC, fissures (ext)	LPCVD - paroi froide - bulleur	revêtement	[Boo 1995]
	polysilyléthyèlne $(SiH_2CH_2)_n$	/	N_2	1	?/200sccm	1000	atm	Jusqu'à 0,040	SiC	CVD (subsrat poreux)	Nanotubes	[Cheng 2005]
Bi-sourcés	Silane SiH_4	C_2H_2	N_2	variable	8-10 (SiH_4) /71-110sccm (C_2H_2)/62-60 sccm (N_2)	900-1250	110000	/ (poudres micrometriques)	SiC+C	CVD - paroi chaude	poudre	[Kavecky 2000]
		C_3H_8	H_2	variable	5 sccm($C3H_8$ et SiH_4)-850sccm(H2)	850-1325	40	1,07		LPCVD		[Orthner 2009]
			H_2		3 slm(H_2)- débits variables C_3H_8/SiH_4	1450-1500	13300	Jusqu'à 2,3	SiC+C	LPCVD	revêtement	[Wee 1998]
			H_2		5000 sccm(H2+11%HCl) -10 sccm($C3H_8$) -30 sccm(SiH_4)	1360		3	SiC	LP	électronique	[Harris 1986]
		C_2H_4	H_2		?	900	30	0,86	SiC	LPCVD	électronique	[Yan 2003]

i. Précurseurs mono-sourcés :

Il existe des précurseurs non halogénés de type organométallique qui possèdent déjà des liaisons Si-C. Le domaine d'existence à l'équilibre thermodynamique en figure I.12 montre qu'il serait préférable d'introduire un mélange gazeux de composition initiale C/Si_{gaz} égal à 1 pour obtenir un dépôt de SiC pur. D'après Boisselier [Boisselier 2013], plusieurs précurseurs de type Si-H-C mono-sourcés avec un ratio C/Si_{gaz} de 1 ont été testés dont notamment le méthylsilane CH_3SiH_3, le disilabutane (DSB) $H_3SiCH_2SiH_2CH_3$ et le polysilyléthylène (PSE) $[SiH\text{-}CH_2]_n$.

Ohshita a montré qu'il était possible de produire SiC en LPCVD à partir **du mono-méthylsilane CH_3SiH_3**, et ce, à basse température (T<1000°C) [Ohshita 1995]. Le méthylsilane est gazeux dans les conditions standard de pression et de température. Le dépôt est réalisé sur un substrat de Si(100) et peut être dopé n ou p en ajoutant une source gazeuse supplémentaire (ici PH_3 pour p-SiC). Des études cinétiques sont réalisées afin de connaître l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression et de la température du système. Deux tendances sont alors observées. Au-dessus de 850°C, la vitesse de dépôt est limitée par le transport de réactif dans la phase gazeuse. En revanche, en dessous de 850°C, la vitesse de dépôt et la température sont reliées par une loi d'Arrhenius ; il s'agit d'un processus limité par les réactions chimiques. A 750°C où le régime limité par les réactions chimiques, la vitesse de dépôt augmente avec la pression. L'analyse par MET montre que la qualité de l'interface SiC/substrat dépend de la température : à 900°C, la surface du substrat de Si est érodée et l'interface est rugueuse. La rugosité de surface diminue au fur et à mesure de la diminution de la température, jusqu'à atteindre un aspect lisse à 700°C. A basse température, le nombre de défauts de surface est également réduit. Les conditions de basse température et basse pression induisent des vitesses de dépôt faibles (0,3µm/h). Cette tendance a été confirmée par Golecki *et al* [Golecki 1992] dans leurs travaux sur la synthèse de SiC à 700°C en LPCVD avec le même précurseur.

Le **1,3-disilabutane** est une espèce liquide dans les conditions standard de pression et de température. Boo *et al* [Boo 1995] ont utilisé ce précurseur afin de faire croître SiC sur des substrats de silicium monocristallin Si(100) et Si(111) à des températures comprises entre 650 et 900°C. Le précurseur est envoyé par bullage dans le réacteur LP-MOCVD vertical à paroi froide. La particularité de l'expérience tient à la formation de films hétéroépitaxiaux à basse température. Les films obtenus sont lisses mais présentent des fissurations sur les bords de l'échantillon. Un dépôt polycristallin de SiC cubique est obtenu à 650°C après 4 à 6h de dépôt. Les vitesses de dépôt mesurées sont comprises entre 1 et 2,5µm/h.

Le **polysilyléthylène (PSE)** $[SiH\text{-}CH_2]_n$ est une espèce disponible à l'état commercial depuis quelques années [Starfire 2015]. Le poids moléculaire de cette espèce peut être modulé (M_n=500-3000) et ces molécules peuvent être cycliques avec n=3 ou former de longues chaines oligomériques (n=4-8). Liu *et al* [Liu 1999] ont étudié la conversion pyrolytique de ce précurseur en SiC. Ils ont montré que la décomposition du PSE est essentiellement due à une perte de H_2 par rupture des liaisons Si-H et C-H. Une analyse élémentaire montre que la composition du dépot est proche de la stœchiométrie, comme dans le précurseur. Ce précurseur est liquide dans les conditions standard. Porté à 100°C, il semble avoir une tension de vapeur suffisamment élevée puisque Cheng *et al.* l'ont employé comme précurseur de SiC par voie gazeuse [Cheng 2005]. Le substrat utilisé est particulièrement original : c'est une membrane nano-poreuse d'alumine, sorte de nid d'abeille épais de 60µm et constitué de canaux cylindriques de diamètre 250 +/-50nm. Ce substrat poreux est installé dans un réacteur horizontal à paroi chaude, porté à 1000°C pendant 1h,

de façon à infiltrer partiellement les canaux cylindriques. Le substrat infiltré est ensuite maintenu 48h dans une solution d'acide fluorhydrique : cette opération a pour but de dissoudre l'alumine du substrat, le substrat ayant un rôle de moule perdu pour la production de nanotubes initialement formés dans ses canaux. C'est ainsi qu'est obtenu un assemblage de nanotubes de SiC de 60µm de long (soit l'épaisseur du substrat poreux), maintenu ensemble par une couche de SiC, formée en surface de la membrane d'alumine. Ces nano-tubes ont des épaisseurs de paroi comprises entre 20 et 40nm avec un gradient d'épaisseur entre les extrémités et le centre, où les épaisseurs sont les plus faibles. Les essais menés pour des temps d'élaboration plus longs n'ont pas permis d'obtenir des épaisseurs de paroi plus élevées puisque la couche de SiC en surface des préformes vient rapidement obturer les ouvertures des pores. Une analogie peut etre faite avec le cas décrit à la figure I.10.c en CVI. Les analyses de la structure et de la composition de ces nano-tubes montrent la présence d'un dépôt de SiC_β amorphe, avec une composition chimique excédentaire en carbone libre (Si 40%at. et C 55%at.). La présence d'oxygène (5%at.) est également signalée. Ces nanotubes ont ensuite subi un traitement thermique à 1600°C. L'analyse de la morphologie de ces nanotubes traités a révélé deux types de population. La première est constituée de paroi à haut degré de cristallisation avec une surface rugueuse et des particules visibles à sa surface. La seconde population de nanotubes a une surface lisse et un faible degré de cristallisation. Cette disparité s'expliquerait par la pureté médiocre du précurseur employé : des analyses en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectrometre de masse ont en effet montré une grande variabilité du poids moléculaire moyen du précurseur.
Ce précurseur a également été utilisé à la place du **methyltrichlorosilane** dans un procédé kalamazoo [Serre 2013]. Il conduit à une atténuation des forts gradients de composition de la matrice observés avec MTS.

Il est également possible d'utiliser des précurseurs ayant des ratios C/Si_{gaz} différents de 1.
Les travaux de Choi *et al.* [Choi 1997] présentent notamment l'utilisation du **tetramethylsilane $(CH_3)_4Si$ (TMS)** avec un ratio C/Si_{gaz} de 4**,** dilué dans le dihydrogène. Les conditions explorées sont T=1000-1500°C, $P_{totale} = P_{atm}$, Q_{total}=1600 sccm et le réacteur est à paroi chaude. TMS est liquide dans les conditions standards mais a une pression de vapeur suffisamment élevée : la quantité de TMS injecté est contrôlée en maintenant la cuve à 0°C et en injectant un débit constant de 1600 sccm. Les cinétiques mesurées suivant la variation de la quantité de TMS à 1300°C montre une limitation par les transferts de masse du système. L'étude cinétique est réalisée en fonction de la température (représentée en figure I.15). Les vitesses de dépôt sont maximales à 1000°C (7mg/h/cm²), des valeurs particulièrement élevées, puis diminuent avec l'augmentation de température (à 1500°C, 4mg/h/cm²). Quelles que soient les conditions explorées, des poudres de SiC sont retrouvées en entrée de la zone chaude. Les dépôts obtenus semblent composés de SiC pur, faiblement cristallisé à 1000°C, mieux cristallisé à 1300°C, puis constitués à 1400°C d'un co-dépôt de SiC faiblement cristallisé et de carbone. A 1300°C, la morphologie du dépôt présente une surface très rugueuse (*needle-like*).

Il est possible d'employer des précurseurs mono-sourcés avec des ratios C/Si_{gaz} encore plus élevés. Maury *et al.* ont utilisé du **tetraethylsilane $(CH_3CH_2)_4Si$ (TES)** soit un ratio C/Si_{gaz} de 8 [Maury 1989]. L'injection de TES se fait via un système de bulleur de H_2 ou He (Q_{total}=8,3sccm) dans une cuve de TES liquide, thermostatée entre -5 et +10°C. Les fractions molaires de TES varient de 10 à 25%. Les dépôts sont élaborés dans un réacteur horizontal à paroi froide à P=1,3kPa et 800<T<1000°C. Les vitesses de dépôt augmentent avec l'augmentation de température de la zone chaude pour atteindre des maxima de 8µm/h avec H_2 et 5µm/h avec He. La

morphologie du dépôt est également assez différente suivant le gaz vecteur utilisé et la température. En revanche, le changement de gaz vecteur n'influence pas la composition du dépôt en fonction de la température : à 800°C, le dépôt contient environ 40%at. de Si, puis la quantité de Si augmente avec la température et reste égale à 70%at. au-delà de 900°C. La caractérisation structurale montre des dépôts amorphes entre 800 et 1000°C. Les analyses IRTF montrent la présence de liaison Si-C. Ainsi, SiC pur semble apparaitre à 850°C. Des contradictions apparaissent entre les analyses réalisées par microsonde X et IRTF, qui pourraient s'expliquer par la présence d'hydrogène et de liaison Si-H dans le dépôt.

ii. Précurseurs bi-sourcés :

L'apport de silicium se fait par des composés de type hydrure dont le plus connu est le **silane SiH_4**. L'apport de carbone se fait par une source complémentaire d'hydrocarbure. Cet hydrocarbure peut être saturé (**C_3H_8** [Orthner 2009][Wee 1998][Harris 1986]) ou insaturé (**C_2H_4** [Yan 2003], **C_2H_2** [Kavecky 2000]).

L'évolution de la composition de la phase gazeuse en fonction de la pression et de la température a été modélisée par Allendorf *et al.* [Allendorf 1991] qui ont montré que le précurseur effectif de silicium est l'espèce SiH_2.

La principale application du système bi-sourcé Si-H-C est la production de couches épitaxiales de SiC pour le domaine de la microélectronique depuis la rupture technologique faite par l'équipe de Matsunami. En 1986, une croissance homoépitaxiale par voie gazeuse a été obtenue sur des substrats présentant en surface des densités de marches très importantes, appelés substrats désorientés, entre 1400 et 1500°C, soit à des températures inférieures de 300°C aux procédés par voie gazeuse antérieurs [Matsunami 2004]. Cette technique appelée *step-controlled epitaxy* permet d'éliminer la formation du polytype 3C-SiC stable dans ces conditions d'élaboration et de n'obtenir que du 6H-SiC. Ce procédé utilise classiquement un réacteur horizontal à paroi froide et du silane comme source de silicium, du propane comme source de carbone et de l'hydrogène purifié. Avant de débuter la croissance de la couche épitaxiale, une étape de nettoyage de l'extrême surface du substrat est effectuée avec l'introduction de HCl dans le réacteur porté à 1300°C. Le réacteur est ensuite porté à une température comprise entre 1500 et 1650°C et à une pression totale comprise entre 10kPa et 100kPa. Les débits de SiH_4, C_3H_8 et H_2 sont respectivement de 0,30sccm, 0,20 sccm et 3000 sccm, les précurseurs sont donc très dilués dans H_2. Des dépôts avec des états de surface miroir sont obtenus tant que le ratio C/Si_{gaz} est compris entre 1,4 et 2,5. La vitesse de dépôt augmente avec le débit de SiH_4 et la vitesse diminue très fortement lorsque le ratio C/Si_{gaz} est inférieur à 1,4. Ces résultats et l'analyse de la composition de la phase gazeuse montrent que la formation du dépôt dépend de l'adsorption des adatomes de Si suivie de leur carburation par les précurseurs ultimes de C [La Via 2012]. La principale limitation de ce procédé est la lenteur des vitesses de dépôt (6-7µm/h) qui est liée à l'étape limitante de diffusion des précurseurs effectifs de silicium à travers la couche limite. Bien que dépendante du débit de SiH_4, la vitesse de dépôt ne peut excéder les limites précédemment citées en augmentant le débit de SiH_4. En effet, au-delà d'un ratio Si/H supérieur à 0,05%, la nucléation de silicium en phase homogène apparaît. Ce phénomène crée un appauvrissement en précurseurs effectifs de dépôt de Si de la phase gazeuse et détériore la qualité du dépôt, ce qui constitue le principal verrou technologique de ce système pour une utilisation en microélectronique.
La comparaison de différents précurseurs de carbone avec SiH_4 a été effectuée par Hallin *et al.* [Hallin 1998] : neuf précurseurs de carbone ont été utilisés entre 1550 et 1650°C. Cependant, du

fait de la limitation des cinétiques de dépôt par l'apport de silicium et les très hautes températures étudiées, cette étude ne montre pas de différences significatives de vitesses de dépôt entre les précurseurs. Du point de vue des performances électroniques, C_3H_8 semble être le meilleur.

D'autres applications ont conduit à l'exploration de conditions d'élaboration plus proches des conditions de LPCVD classique.
Wee *et al.* élaborent SiC dans un réacteur LPCVD à partir des mêmes précurseurs que précédemment à savoir SiH_4, C_3H_8 et H_2 pour une utilisation en tant que revêtement protecteur [Wee 1998]. L'analyse physicochimique du dépôt révèle la présence de SiO_2 et de carbone en excès. Le changement du ratio initial C/Si_{gaz}, par la variation des débits des précurseurs gazeux SiH_4/C_3H_8 n'a pas permis d'éliminer l'excès de carbone présent dans le dépôt.
Kavecky *et al.* [Kavecky 2000] ont élaboré du carbure de silicium sous forme de poudres afin de remplir la fonction de renfort particulaire pour composite à matrice céramique ou métallique. Le gaz vecteur utilisé pour entrainer le silane est N_2 et le précurseur carboné est le C_2H_2. Des analyses par spectroscopie Infra-Rouge (IR) du solide indiquent la présence de bandes correspondant aux vibrations des liaisons Si-C, Si-O, C-H et Si-H. De plus, des analyses thermo-gravimétriques (TG) indiquent la présence de carbone libre en excès. Les poudres de SiC obtenues sont sphériques, partiellement agglomérées et de granulométrie comprise entre 0,1 et 0,5mm. Ainsi, Ces poudres ne sont pas pures et présentent des traces de carbone résiduel ainsi que de SiO_2. Le meilleur ratio $Si:C_{at.}$ obtenu est 1:1,2 pour une température de 1100°C à 110kPa.

Une étude d'infiltration à partir de SiH_4 et C_2H_4 a fait l'objet d'une communication orale par Roman et Wolff [Roman 1989], mais aucune publication ne semble être issue de ces travaux.

iii. Conclusion et limites pour la CVI

Les silanes sont très stables thermiquement, ce qui est certainement un avantage pour les hautes températures nécessaires à l'élaboration de couches épitaxiales. Ces systèmes gazeux permettent d'élaborer du SiC pur dans certaines conditions optimisées, quel que soit le précurseur utilisé. En revanche, ces précurseurs sont très sensibles à la présence d'oxygène et, de manière générale, la présence de SiO_2 est remarquée dans la plupart des synthèses. De même, un excès de carbone est observé dans de nombreux cas. Comme le montre l'étude thermodynamique des domaines d'existence du solide en fonction de la composition du mélange gazeux initial (figure I.12), l'obtention de dépôt de SiC pur ne semble pas être des plus aisés.
A l'exception d'une seule référence, aucune étude ne semble avoir été faite sur l'infiltration de préforme fibreuse par CVI à partir de précurseur mono ou bi-sourcé du système Si-H-C. On peut penser que les difficultés de manipulation de ces précurseurs ont limité leur utilisation. Cependant, l'emploi avec succès de cette famille de précurseur pour des procédés de caléfaction [Serre 2013] montre qu'elle n'a certainement pas été suffisamment étudiée dans des conditions de dépôt polycristallin pour écarter une utilisation en CVI.

En revanche, deux phénomènes propres à ce système semblent limitants pour une transposition dans des conditions classiques de CVI, à savoir les faibles vitesses de dépôt et la nucléation en phase homogène de silicium.
En effet, le comparatif présenté au tableau I.5 indique pour la plupart des précurseurs des vitesses de dépôt particulièrement faibles, quelles que soient les conditions de température et de pression étudiées. Les conditions de limitation par les transferts de masse et les très forts taux de dilution, propices à l'élaboration de couches épitaxiales, ne sont certainement pas étrangers à ces faibles

vitesses. Comme on peut le voir dans les travaux de Maury *et al.* [Maury 1989] et Choi *et al.* [Choi 1997], des vitesses plus élevées (entre 25 et 40µm/h) peuvent être obtenues en choisissant les précurseurs adéquats et des conditions de dépôt favorisant les dépôts polycristallins.
L'élaboration de couches épitaxiales de SiC à partir de cette famille de précurseurs utilise des conditions propices à la nucléation de gouttelettes de silicium en phase homogène. Pour augmenter les vitesses de dépôt, les taux de dillution ont été abaissés et l'augmentation des pressions partielles de réactifs conduit à l'apparition de zones très riches en silicium à la surface du dépôt, phénomène illustré en figure I.13. Ainsi combiner vitesse élevée et couche epitaxiale parait impossible à partir de cette famille. Dans des conditions classiques de CVI, les températures plus basses devraient limiter ces phénomènes de nucléation en phase homogène. Mais dans des conditions de forte sursaturation, il n'est pas évident que cela suffise à limiter la formation de silicium ou carbone libre qui semble thermodynamiquement privilégiée (figure I.12).

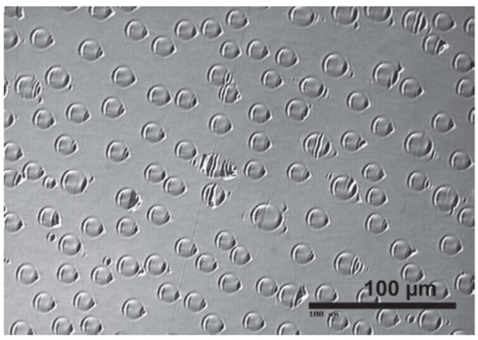


Figure I.13 – Vue en microscopie optique d'une couche épitaxiale de SiC polluée par des gouttelettes de silicium [Pedersen 2012]

Actuellement, dans le secteur des dépôts épitaxiaux de SiC, plusieurs solutions technologiques sont envisagées pour limiter la formation de ces gouttelettes (augmentation de la température pour vaporiser les gouttelettes de silicium, augmentation du taux de dilution…). La solution la plus intéressante consiste à ajouter un nouvel élément chimique en phase gazeuse qui défavorise la formation de liaison Si-Si (226kJ/mol) et la nucléation afin d'augmenter les cinétiques de dépôts. Le choix du nouvel élément est guidé par la formation de liaisons énergétiquement favorables avec le silicium. Les espèces chlorées semblent être de bons candidats avec des enthalpies de liaison standard Si-Cl de 400 $kJ.mol^{-1}$. Ceci nous conduit à nous intéresser au système Si-H-C-Cl.

2. Le système Si-H-C-Cl

La présence de chlore dans le système gazeux initial modifie fortement la composition de la phase gazeuse en formant des espèces chlorosiliciées stables en température et en limitant la nucléation en phase homogène du silicium. Cela se traduit également par une modification profonde du diagramme binaire Si-C des phases condensées à l'équilibre, comme on peut le voir en comparant la figure I.14 et la figure I.12.

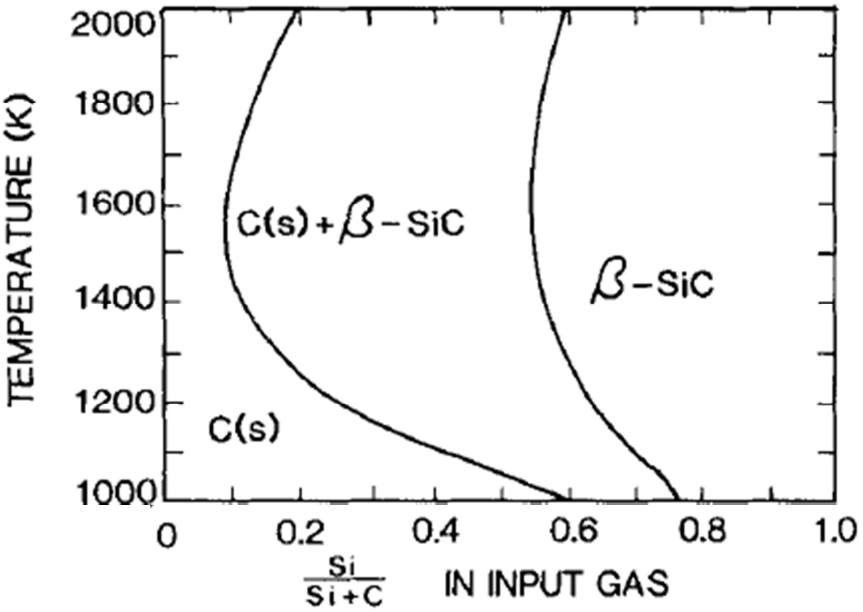


Figure I.14 domaine d'existence du solide en fonction de la composition du mélange gazeux initial partir d'un mélange $SiCl_4/CCl_4/H_2$ avec $H_2/(SiCl_4+CCl_4)=10$ à P=10kPa[Kingon 1983]

A la différence du système Si-H-C dans des conditions similaires (figure I.12), les phases de silicium solide semblent disparaitre. L'absence de silicium libre et de chlore dans les phases condensées confirment l'influence du chlore sur la phase gazeuse : le silicium restant dans la phase gazeuse est présent sous forme d'espèces chlorosiliciées stables. Dans le solide, à la différence du système Si-H-C, on note la présence de graphite pur aux faibles ratio Si/(Si+C) de la phase gazeuse associé à SiC_β sur une large plage de composition de phase gazeuse.

Différentes approches ont été envisagées pour apporter l'élément chlore dans le système. Elles sont regroupées dans la revue effectuée par Pedersen *et al.* [Pedersen 2012] :

- Ajouter une quantité de HCl gazeux au mélange initial Si-H-C.
- Remplacer le précurseur de carbone par une molécule chlorocarbonée (CH_xCl_y) en conservant le silane SiH_4.
- Utiliser une molécule qui contient à la fois l'élément silicium, carbone et chlore tel que $C_xH_ySi_zCl_v$.
- Remplacer le silane par un chlorosilane (SiH_xCl_y) et conserver l'hydrocarbure.

La première solution est apparue dans le but d'éliminer les phénomènes de nucléation en phase gazeuse de gouttelettes de silicium en épitaxie. Un des premiers exemples d'ajout d'HCl a été réalisé par le groupe de La Via dans le systeme $SiH_4/C_2H_4/H_2$ dans des conditions favorables à la croissance épitaxiale de SiC dans un réacteur à paroi chaude [La Via 2008]. Avec l'ajout de HCl, des vitesses de dépôt supérieures à 100 µm/h–1 ont été obtenues, contre une dizaine de µm/h au maximum avec le système Si-H-C. De plus, les propriétés électriques du matériau ont été conservées, ce qui devrait permettre d'étendre l'utilisation de SiC en microélectronique.
Les travaux d'Ikoma *et al.* [Ikoma 1991] sont un exemple de la deuxième solution avec l'élaboration de couches à croissance épitaxiale de SiC pour la microélectronique à partir d'un mélange $SiH_4/CH_3Cl/H_2$ et d'une couche tampon de carbone entre le substrat et la couche épitaxiale à partir de CH_3Cl/H_2. Les équipes de Wood, Koshka et Kotamraju [Koshka 2006] ont poursuivi ces travaux et ont montré la possibilité d'élaborer des couches de SiC par croissance épitaxiale dès 1300°C, une température basse pour ce type de procédé.

Les deux dernières solutions que sont l'emploi de molécules mono-sourcées ou bi-sourcées contenant du chlore, font l'objet dans ce mémoire d'une étude plus approfondie.

i. Précurseurs mono-sourcés de type $C_xH_ySi_zCl_v$

Différentes espèces permettant d'élaborer SiC par voie gazeuse à partir d'espèces mono-sourcées dans le système Si-H-C-Cl sont regroupées dans le tableau I.6. Des études à partir de précurseurs encore plus rares tels que $(CH_3)_3SiCl$ et $(C_2H_5)_2SiCl_2$ ont également été identifiées dans la revue de Schlichting [Schlichting 1980].

La masse molaire de ces espèces limite leur évaporation, ce qui nécessite généralement l'emploi d'un système de bullage afin d'entrainer ces précurseurs à l'état gazeux dans le réacteur.
Bien que le rapport C/Si_{gaz} soit variable entre les précurseurs, tous permettent d'élaborer des dépôts composés de SiC pur. Cependant, les différences de conditions d'élaboration et de type de réacteur ne permettent pas de comparer aisément ces différents précurseurs et de juger de leur efficacité.

*Tableau I.6 – Comparaison des différents précurseurs **mono-sourcés** appartenant au système chimique Si-H-C-Cl permettant d'élaborer par voie gazeuse du SiC*

Précurseurs Si	Prec. C	reducteur ou autre gaz	C/Si_{gaz}	Ration gas injecté Prec. Si-C/gaz vecteur	debit total (sccm)	Température (°C)	Pression (kPa)	Vitesse de dépôt	nature du depot	Type de CVD	Applications	Références
MTS - CH_3SiCl_3	/		1								CMC-microelectronique-FGM	**cf étude MTS**
DCMS - CH_3SiHCl_2	/	H_2	1	1/1-12	250-1000	1100-1200	Patm	Jusqu'à 1170 µm/h	SiC+Si-->SiC-->SiC+C	APCVD paroi chaude – dépôt continu	Gaine SiC	[Drieux 2013]
DMDCS - $(CH_3)_2SiCl_2$	/	Ar	2	1-7,6/221-214	200-700	867-1074	6,7-20	jusqu'à 100 µm/h	SiC+Si-->SiC en augmentant T	LPCVD paroi chaude	CMC	[Tago 1998]
		He		0,01-2,0/100-98	200-11000	950-1100	Patm	en entrée jusqu'à 110 µm/h	SiC et SiC poreux en sortie de zone chaude	APCVD paroi chaude		[Takeuchi 1998]
		H_2		1,22-23,3/100-78	?	1150-1350	Patm	jusqu'à 30 µm/h	SiC-->SiC+C en augmentant P(DMDCS)	APCVD paroi chaude		[Kaneko 1988]
				4/96	150	700-1100	Patm	jusqu'à 0,02 g/min	SiC+Si --> SiC en augmentant T et tps de séjour	APCVD paroi chaude	CMC	[Cagliostro 1993 II]
				1/10	227	1270	Patm	jusqu'à 0,221 g/m	SiC-->SiC+C (variation tps de séjour de 8 à 42s)	APCVD paroi chaude & **continu**	CMC	[Vincent 1994]
ETS - $(C_2H_5)SiCl_3$	/	H_2	2	?	?	1100-1150	13,3	?	C graphitique puis SiC	I-CVI paroi chaude	CMC	[Noda 1992]
				?	?	1000	14,4	?	intra fibre, dépot de C puis de SiC ?	I-CVI paroi chaude	CMC	[Araki 2002]
				1/10	1100	1000	14,7	?	génération spontanée d'une couche de C 180nm puis SiC	I-CVI paroi chaude flux forcé	CMC	[Yang 2005]
dichloromethylvinylsilane - $(CH_3)C_2H_5SiCl_2$	/	/	3	/	?	800-1000	0,01	Nanofils de plusieurs microns et 30-50 nm de diamètre	SiC+C (XPS Si:C de 1,0:1,2)	MOCVD	Nanofils	[Kang 2004]

Quelques rares travaux comparent le comportement de différents précurseurs dans des conditions identiques, dont les travaux de Choi *et al.* [Choi 1997]. Ils étudient le méthyltrichlorosilane **MTS CH_3SiCl_3**, le diméthyldichlorosilane **DMDCS $(CH_3)_2SiCl_2$** et le triméthylchlorosilane **TMCS $(CH_3)_3SiCl$**, tous dilués dans le dihydrogène. Notons que le tetraméthylsilane **TMS $(CH_3)_4Si$** (non chloré) a également été utilisé dans cette étude et le résumé de cette expérience a été précédemment décrit. Les conditions explorées sont identiques entre les précurseurs : T=1000-1500°C dans un réacteur à paroi chaude, à $P_{totale} = P_{atm}$ et Q_{total}=1600 sccm. L'influence de la fraction molaire de réactif sur la vitesse de dépôt à 1300°C a d'abord été étudiée. Une augmentation de la fraction molaire de précurseur dans H_2 entraîne une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt. Les vitesses les plus élevées sont observées pour DMDCS avec 200 mg/(h.cm²), MTS 100 mg/(h.cm²), et les plus faibles pour TMCS avec 50 mg/(h.cm²).
Les cinétiques de dépôt en fonction de la température ont également été étudiées et sont présentées en figure I.15.

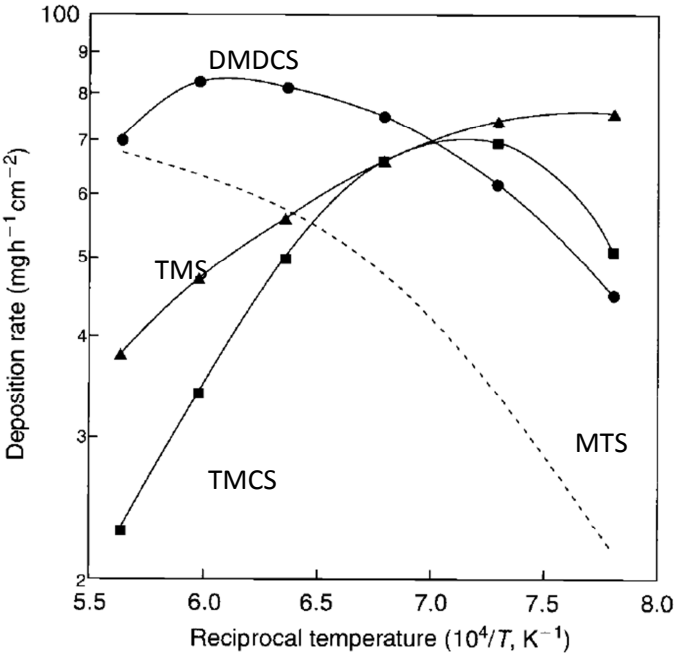


Figure I.15 – Comparaison des cinétiques de dépôt en fonction de la température obtenues à partir de différents précurseurs mono-sourcés à $P=P_{atmospherique}$ [Choi 1997]

Exprimées sous la forme de courbes d'Arrhenius, ces courbes ont des allures paraboliques inversées plus ou moins prononcées. Globalement, les cinétiques accélèrent avec l'augmentation de la température dans la gamme des basses températures, se stabilisent puis diminuent aux plus hautes températures. La vitesse maximale, de l'ordre de 8 $mg.cm^{-2}.h^{-1}$, est atteinte à 1400°C pour DMDCS, 1100°C pour TMCS mais n'est pas atteinte pour MTS. Ce comportement peut être relié à la stabilité thermique des précurseurs dans l'ordre suivant : MTS>DMDCS>TMCS. La diminution des cinétiques à plus hautes températures est certainement attribuable à des phénomènes de nucléation en phase homogène. Cette nucléation ne semble pas nuire à la qualité du dépôt comme on peut le voir dans la suite de l'étude.

Les différents résultats expérimentaux obtenus en changeant la température (vitesse de dépôt, structure par DRX, composition chimique par Spectroscopie d'Electron Auger et microanalyse en

dispersion d'énergie, morphologie de surface par MEB) sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 7 comparatif des données de cinétiques de dépôt, structure, composition chimique et morphologie de dépôts obtenues à différentes températures à partir de trois précurseurs mono-sourcés différents.

	MTS	**DMDCS**	**TMCS**
Rapport C/Si_{gaz}	1	2	3
Rapport Cl/Si_{gaz}	3	2	1
T=1100°C	• R=3,2 mg/(cm² .h) • / • 90% at. de Si	• R=6 mg/(cm² .h) • Pic <111> de SiC fin et intense • /	• R=6,8 mg/(cm² .h) • Pic <111> de SiC fin et intense • 45% at. de Si
T=1300°C	• R=5,5 mg/(cm² .h) • / • 85% at. de Si • /	• R=8 mg/(cm² .h) • Pic <111> de SiC fin et intense et pics de C • 50% at. de Si • morphologie « cellular structure » de 10-30 µm de diametre	• R=5 mg/(cm² .h) • Baisse intensité pics SiC + pics C • 45% at. de Si • morphologie « small worm-like structure» homogène de l'ordre du micron
T=1500°C	• R=6,5 mg/(cm² .h) • / • 50% de Si at	• R=7 mg/(cm² .h) • pics SiC de faible intensité et pics de C intenses avec une largeur à mi-hauteur importante • 45% at. de Si	• R=2,3 mg/(cm² .h) • ? (pics SiC intenses et fins + pics C intenses du substrat) • / (<35% at. de Si)
Remarques	Vitesse maximale jamais atteinte, pas d'analyse DRX ou morphologique MEB		Une poudre de SiC est observée pour l'ensemble des conditions à l'entrée du sucepteur

Les analyses microstructurales et de composition chimique indiquent un lien entre les conditions d'élaboration (température du substrat et rapport C/Si_{gaz} du réactif initial) et la présence de carbone libre ou de silicium libre dans le dépôt. Aux basses températures et les faibles ratios C/Si_{gaz}, le dépôt est excédentaire en silicium et les vitesses de dépôt sont faibles. L'excès de silicium est éliminé et la vitesse augmente avec la température (1100→1500°C pour MTS) ou le rapport C/Si_{gaz} (à 1000°C, MTS→DMDCS). En poursuivant cette tendance, on observe un dépôt excédentaire en C et une diminution de la vitesse de dépôt et de la taille des cristaux de SiC.

Contrairement à la composition du solide obtenu à l'équilibre thermodynamique, on note à partir de MTS la présence d'une très forte quantité de silicium libre, particulièrement aux basses températures. Dans ces conditions, les autres précurseurs ayant des ratios C/Si_{gaz} plus élevés permettent d'élaborer des dépôts stœchiométriques ou excédentaires en carbone libre.
Avec MTS, la présence de silicium libre dans le dépôt pourrait s'expliquer par une composition de la phase gazeuse plus éloignée de l'équilibre thermodynamique que pour les deux autres précurseurs, ce qui permet aux auteurs d'affirmer que MTS est le plus stable en température des précurseurs testés.

Ces études comparatives sont généralement limitées par le peu de paramètres évalués et l'absence d'analyses de la composition de la phase gazeuse. Nous avons donc décidé d'entreprendre une

étude plus complète d'un précurseur gazeux de SiC dans le système Si-H-C-Cl, le **méthyltrichlorosilane CH_3SiCl_3** (MTS), dont la compréhension semble la plus aboutie et qui est le précurseur gazeux privilégié dans l'industrie, en particulier pour l'élaboration des matrices SiC des CMC. Comme montré dans le tableau I.4, le **MTS** dilué dans H_2 permet de réaliser aussi bien des dépôts épitaxiaux que des revêtements polycristallins.

MTS, espèce de référence pour la compréhension du dépôt de SiC par CVD

Historiquement, les précurseurs mono-sourcés de SiC ont été privilégiés du fait de la liaison Si-C déjà formée dans ces précurseurs, ce qui faciliterait l'élaboration de dépôt de SiC. En effet, jusque dans les publications des années 1990, le mécanisme hétérogène de dépot de SiC à partir de MTS régulièrement proposé se limitait à l'absorption directe de MTS sur le substrat pour former le dépôt de SiC. La décomposition de MTS en phase gazeuse était alors négligée. De plus, l'intérêt évoqué de l'utilisation de MTS était son ratio C/Si_{gaz} égal à 1, thermodynamiquement favorable à l'obtention de dépôt pur de carbure de silicium [Christin 1979].

Comme identifié dans les tableaux récapitulatifs, il est délicat de comparer des résultats obtenus par différentes équipes, souvent à partir de conditions opératoires différentes. Il est donc interessant de discuter de publications réalisées au sein d'un même laboratoire afin de comparer des résultats obtenus dans des conditions similaires (précurseurs, conditions et type de réacteur). L'étude expérimentale de MTS se base sur les travaux obtenus au LCTS dans un réacteur à paroi chaude, par différents auteurs successifs au cours des vingt dernières années. L'objectif est de comprendre pour le MTS le lien entre conditions d'élaboration, composition de la phase gazeuse et cinétique et composition du dépôt, pour appréhender l'ensemble des mécanismes homogènes et hétérogènes.

Une synthèse des travaux de Loumagne *et al.* [Loumagne 1995 A] [Loumagne 1995 B] [Loumagne 1995 C] et Josiek *et al.* [Josiek 1995], [Josiek 1996 A] [Josiek 1996 B] est proposée ci-dessous. Toutes leurs expériences ont été réalisées sur un même réacteur, garantie de l'homogénéité des travaux et de la pertinence de leur comparaison. Les travaux de Loumagne *et al.* s'intéressent à la CVD de SiC à partir de MTS pour une large gamme de conditions expérimentales caractéristiques des conditions favorables à l'infiltration, à savoir, faible température ($800 \leq T(°C) \leq 1100$) et pression réduite ($1 \leq P(kPa) \leq 30$). Son approche expérimentale est multiple puisqu'elle corrèle des résultats de cinétique de prise de masse [Loumagne 1995 A], analyses physicochimiques des dépôts [Loumagne 1995 B] et étude cinétique de la décomposition en phase homogène de MTS par spectrométrie de Masse et diffusion Raman Anti-Stokes Cohérentes (CARS) [Ganz 1996] [Dorval 1993]. Josiek *et al.* s'intéressent plus particulièrement aux singularités cinétiques du mélange MTS/H_2 dans des conditions de basse température ($725<T<895°C$) [Josiek 1995].

❖ Proposition de mécanisme de décomposition de MTS en phase homogène

Les réactions en phase homogène ont lieu au sein de la zone chaude. La décomposition de MTS, qui est l'étape initiale de tout le processus, s'effectue selon une réaction unimoléculaire résultant de la collision de molécules de MTS avec toute molécule présente dans le gaz. Cette réaction est dépendante de la pression totale, ce qui amène de nombreuses équipes à calculer selon des

méthodes *ab initio* cette dépendance en pression [Osterheld 1994]. La rupture de la liaison Si-C débute le mécanisme réactionnel, ce qui conduit à la formation des radicaux $CH_3^{\bullet}$ et $SiCl_3^{\bullet}$.

$$CH_3SiCl_3 \rightarrow CH_3^{\bullet} + SiCl_3^{\bullet}$$

Ces radicaux réagissent pour former principalement CH_4, $SiCl_2$ et $SiCl_4$ via les réactions suivantes :

$$CH_3^{\bullet} + H_2 \rightarrow CH_4 + H^{\bullet}$$

$$SiCl_3^{\bullet} + SiCl_3^{\bullet} \rightarrow SiCl_2 + SiCl_4$$

Ainsi la liaison Si-C de MTS est rompue en premier en phase gazeuse et ce sont les produits de réactions en phase homogène qui conduisent au dépôt de SiC.

Des études numériques de la composition de la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique et en fonction du temps de séjour dans des conditions classiques de CVI (figure I.15 & I.16) ont été réalisées par Papasouliotis et Sottirchos [Papasouliotis 1994]. Le mécanisme utilisé n'est pas détaillé par les auteurs et les bases de données thermodynamiques utilisées sont tirées de la base JANAF.

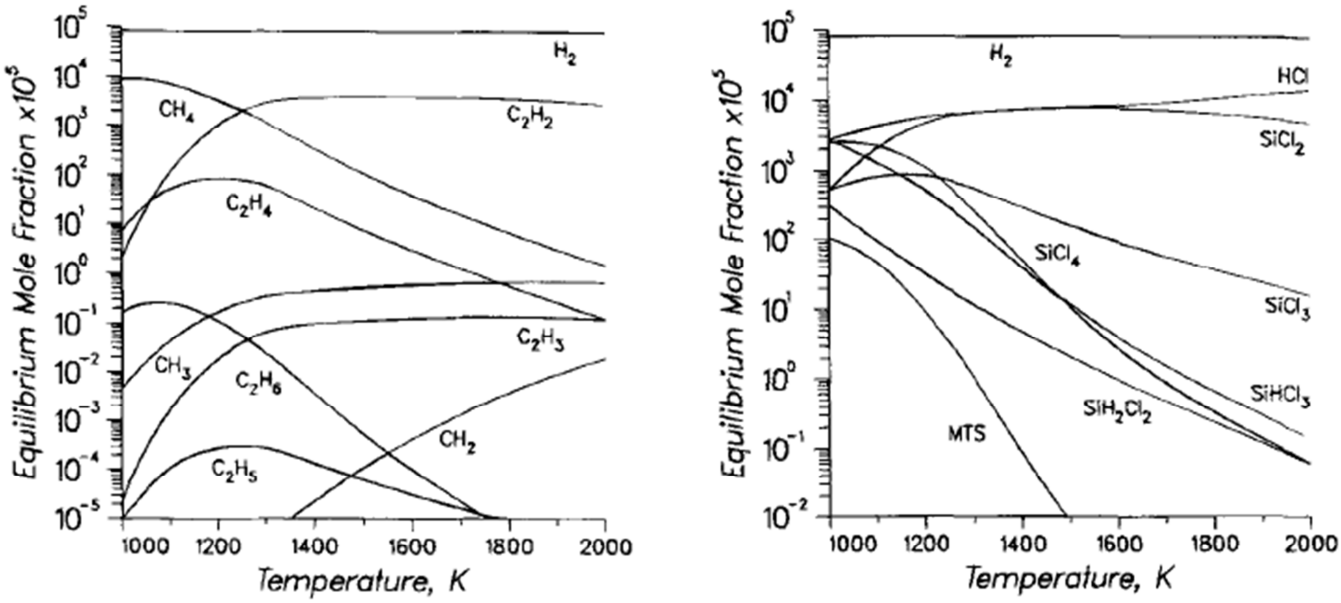


Figure I.16 – Composition de la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique pour un mélange MTS/H_2 à P=10kPa et α=10 [Papasouliotis 1994]. Pas de solide condensable.

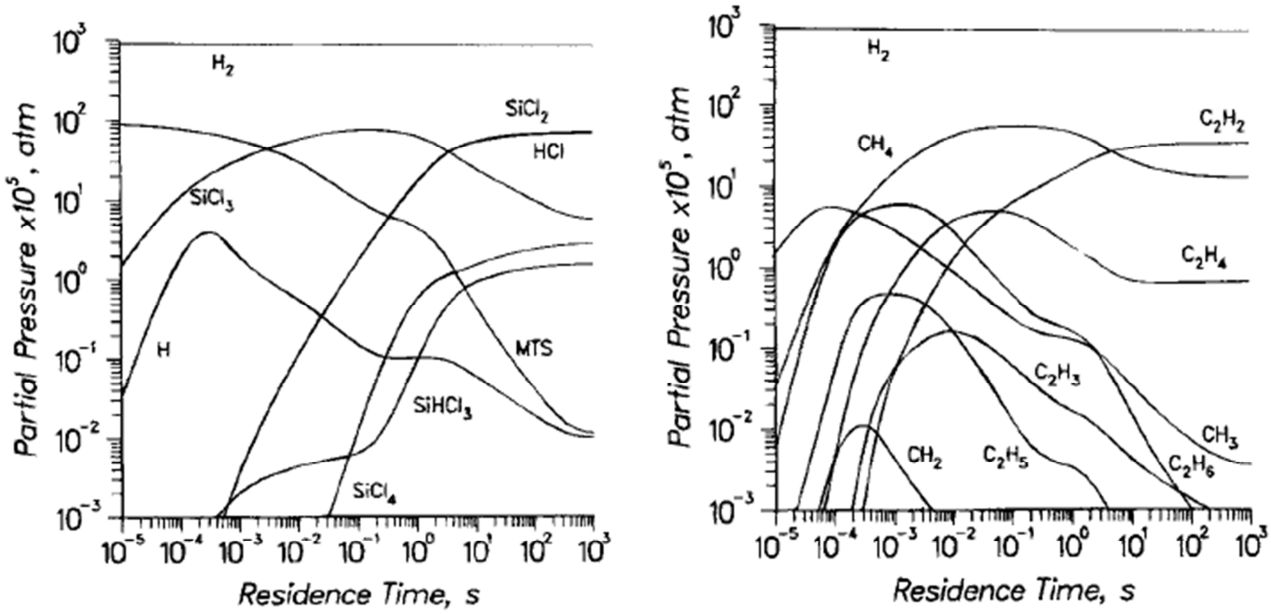


Figure I.17 – Composition de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour pour un mélange MTS/H_2 à P=10kPa, α=10 et T= 1027°C [Papasouliotis 1994]. Pas de solide condensable

Aux temps inférieurs à 10^{-2} s, la phase gazeuse est essentiellement composée de H_2, $SiCl_3$ et CH_4 alors que la quantité encore présente de MTS a fortement diminué. Aux temps de séjour plus élevés, de l'ordre 5s, la phase gazeuse est majoritairement constituée de $SiCl_2$, HCl, $SiCl_3$, $SiCl_4$ C_2H_2 et CH_4.

❖ Effet de la température et de la pression

♦ Cinétique hétérogène de dépôt à partir de MTS/H_2

Afin d'identifier les conditions dans lesquelles la vitesse de dépôt est limitée soit par la cinétique chimique, soit par le transfert de masse, Loumagne *et al.* ont réalisé une étude en fonction du débit total (figure I.18) [Loumagne 1995 A]. La variation de temps de séjour des gaz dans la zone chaude, induite par le changement de débit total n'est pas précisée. D'après nos estimations, celui-ci devrait être compris entre 0,05 et 0,15s, diminuant lorsque le débit total ou la température augmente.

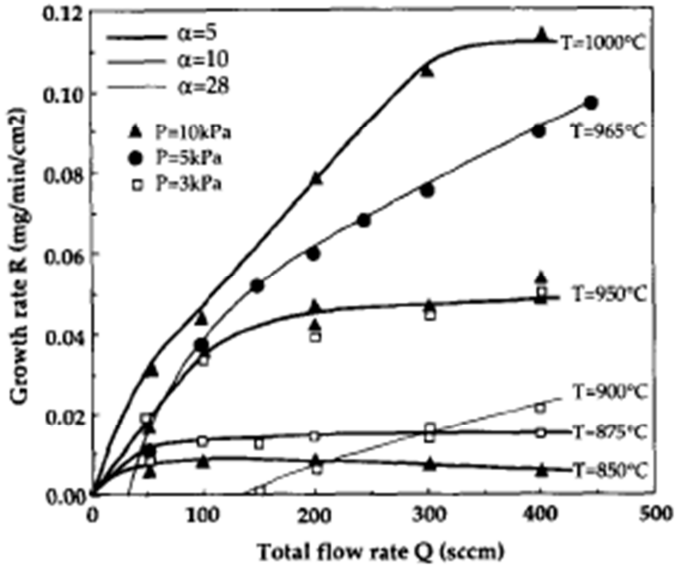
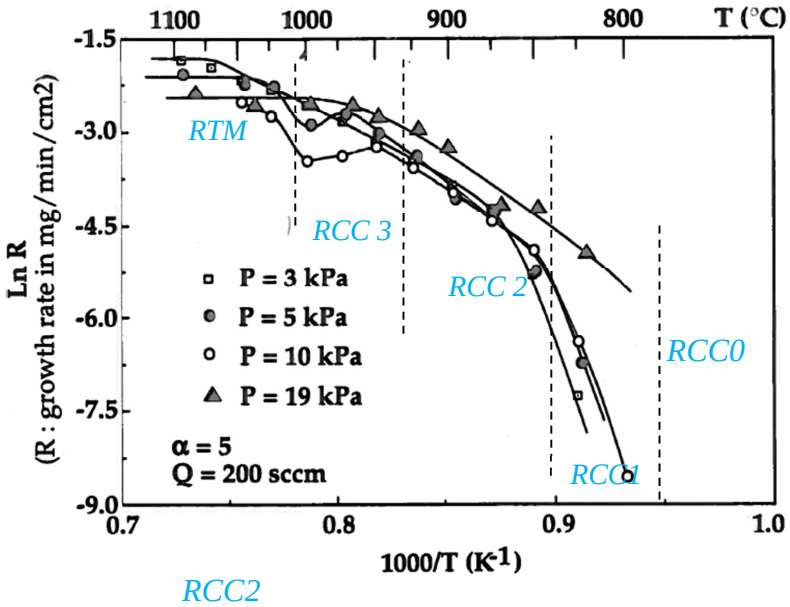


Figure I.18 – Variation des vitesses de dépôt en fonction du débit total Q_{total} pour différents rapports α et P_{totale} [Loumagne 1995 A]

Pour Q_{total} = 200 sccm et α=5, la cinétique de dépôt est limitée par les réactions chimiques jusqu'à plus de 1000°C.

L'évolution des cinétiques de dépôt en fonction de la température pour différentes pressions totales est présentée en figure I.19. Les résultats obtenus sont synthétisés sous la forme d'un diagramme pression-température de contrôle cinétique en figure I.20.

a)



b)

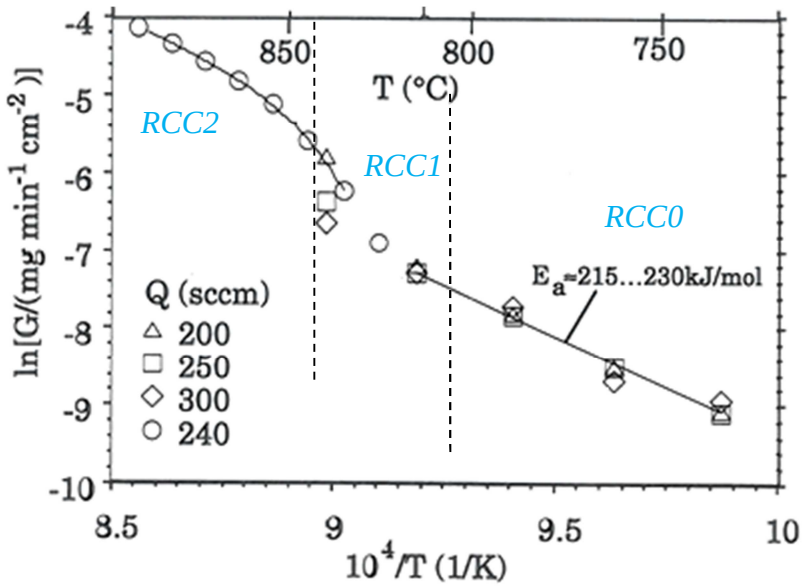


Figure I.19 – Illustration des différents régimes de dépôt dans un diagramme d'Arrhenius représentant les vitesses de dépôt en fonction de la température (a) pour différentes P_{totale} avec α=5 et Q_{total}=200sccm [Loumagne 1995 A] (b) zoom sur les basses températures pour différentes Q_{total} avec α=5 et P=5kPa [Josiek 1995]

5 domaines dont 4 domaines RCC et 1 domaine RTM sont identifiables et représentés sur la figure précédente :

- Le sous-domaine RCC-0 (dit « Région III » dans les travaux de Josiek) se limite aux très basses températures (725<T<800°C). Il correspond à une énergie d'activation élevée (210-255 kJ/mol) et des vitesses de dépôt très faibles ($1x10^{-4}$ < R < $1x10^{-3}$ mg/min/cm²) [Josiek 1995]. Dans cette gamme de température, la vitesse de dépôt est indépendante du temps de séjour. Dans ce domaine de température, la décomposition de MTS est inférieure à 1% [Dorval 1993] et la production en phase homogène d'intermédiaires réactionnels jouant le rôle de précurseurs effectifs de dépôt dépend du temps de séjour. Ces conditions devraient induire une forte variation de la vitesse de dépôt avec le débit. En réalité, la stabilité de la vitesse de dépôt vis-à-vis du temps de séjour semble indiquer que le mécanisme de formation de SiC découle de la décomposition hétérogène du MTS physisorbé à la surface du substrat [Josiek 1996 B].
- Le sous-domaine RCC-1 apparaît à basse température (T ≈ 825°C) et basse pression (P ≤ 10kPa). Il est caractérisé par une énergie d'activation très élevée (>500kJ/mol). Ces conditions correspondent au début de la décomposition de MTS, de l'ordre de quelques % [Ganz 1996]. Les faibles températures limitent également les réactions hétérogènes. La cinétique est alors limitée à la fois par l'apport de précurseur effectif de SiC et par la réaction hétérogène de ces précurseurs à la surface.
- Le sous-domaine RCC-2 apparaît aux températures moyennes (T ≈ 925°C) et dans une large gamme de pression (P = 1-30kPa). Ce domaine correspond à une énergie d'activation plus faible, de l'ordre 200 kJ/mol et des vitesses de dépôt indépendantes du temps de séjour des précurseurs. A cette température, la décomposition de MTS est largement avancée (de 10 à 90%) [Ganz 1996]. Ce processus ne limite plus la cinétique de dépôt et l'activation thermique reste moyenne : les réactions hétérogènes contrôlent les vitesses de dépôt. Les travaux de Josiek et Langlais montrent dans ce sous-domaine la présence de deux régions : l'une, A, à faible pression totale et l'autre B, à pression totale

plus élevée [Josiek 1996 A]. Dans la région A, la vitesse de dépôt dépend du débit total mais reste indépendante de la pression totale. En revanche, dans la région B, c'est l'inverse qui est observé. Le comportement de la région A est inhabituel car une dépendance de la vitesse de dépôt vis-à-vis du débit total est généralement associée à une limitation par le transfert de matière. Or l'énergie d'activation est relativement élevée, ce qui est plutôt caractéristique d'une limitation par la cinétique chimique. La transition entre les régions A et B peut être abrupte et s'accompagne d'une inhibition du processus de dépôt. Une expérience de transition de la région B vers la région A, par mesure de la vitesse de dépôt alors que T ou P diminue ou Q augmente, montre l'existence d'une phase transitoire à l'établissement d'un régime stable de vitesse de dépôt, avec une forte augmentation de la vitesse de dépôt. Le comportement inverse n'est pas observé dans le cas d'une transition de la région A vers la région B lorsque Q diminue [Josiek 1996 C].

- Le domaine RCC-3 est une singularité des mélanges MTS/H_2 dilués ($\alpha \geq 5$). Il apparaît pour des conditions de températures élevées (950<T<1025°C) et de pressions intermédiaires ($5 \leq P \leq 15$kPa). La vitesse diminue lorsque la pression ou la température augmente. Ce phénomène s'expliquerait par l'absorption d'HCl en lieu et place des précurseurs chlorosiliciés, ce qui limiterait la croissance du dépôt. [Loumagne 1995 A] [Papasouliotis 1998 B]
- Le domaine RTM est cantonné aux hautes températures et haute pressions. L'énergie d'activation associée est quasi-nulle et les vitesses de dépôt associées sont les plus élevées du diagramme.

En résumé, les vitesses de dépôt augmentent avec la température à l'exception des conditions du régime RCC3 et du régime RTM. **Avec cinq domaines de régime de dépôt identifiables dans les conditions classiques de CVI, la cinétique de dépôt à partir de MTS est particulièrement complexe.**

♦ Analyse des dépôts élaborés à partir de MTS/H_2.

Des analyses physicochimiques ont été effectuées sur les dépôts élaborés dans presque chacun des différents régimes précédemment décrits. Les conditions d'élaboration de ces dépôts sont indiquées sur la figure I.20.

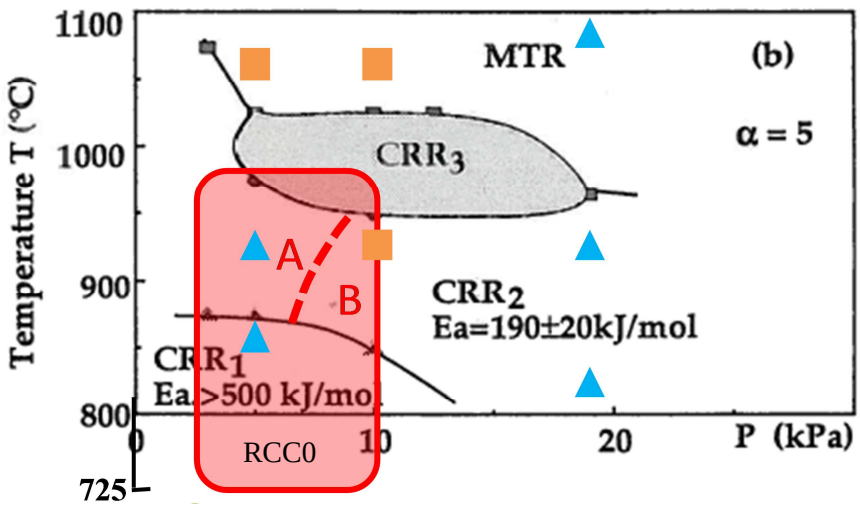


Figure I.20 – Diagramme cinétique Température – Pression obtenu à Q_{total}=200 sccm, α = 5 [Loumagne 1995 A], conditions étudiées pour des analyses du solide [Loumagne 1995 B], conditions travaux de Josiek et al. [Josiek 1995], conditions étudiées pour des analyses du solide par Delettrez et al. [Delettrez 2008].

- Dans le sous-domaine RCC0, aucun dépôt n'a été analysé.
- En régime RCC1, un dépôt a été élaboré à α = 5 P = 5kPa Q = 200 sccm et T = 830°C. Les images en microcopie en transmission en champ clair ne permettent pas de distinguer de taille de cristallites. La composition, déterminée par pertes d'énergie (EELS), semble excédentaire en silicium (Si/C = 1,2 +/- 0,4), mais la faible précision de ces mesures (+/- 7,5 % sur la concentration atomique de Si et de C) comparée aux analyses par microsonde de Castaing, les amène à conclure que la composition du dépôt serait proche de la stœchiométrie. Les analyses EELS réalisées par Lespiaux [Lespiaux 1995 B] sur un échantillon élaboré à T = 900°C α=3 et P = 3 kPa, confirment l'excès de silicium (66%at. de Si). La morphologie de surface est lisse et le dépôt est quasi amorphe.
- Dans le régime RCC2, deux types de dépôts sont distinguables :
    - A basse pression (P≈5kPa), la morphologie des dépôts est rugueuse et la structure est sub-micro-cristallisée. Une orientation préférentielle du dépôt selon la direction <111> est observée. Les dépôts sont principalement constitués de SiC_{β}, associé dans certains cas à du SiC hexagonal. La composition chimique du dépôt est légèrement excédentaire en silicium. La rugosité et l'état de cristallisation diminuent lorsque α augmente ou lorsque la température diminue.
    - A plus haute pression (P≥10 kPa) et quels que soient les paramètres T et α, les dépôts ont une morphologie lisse et une structure nanocristallisée. La composition chimique du dépôt est excédentaire en silicium (Si/SiC variant de 1,5 à 7), et ce d'autant plus que la pression totale, la température ou le rapport α augmentent. La faible taille de cristallites du dépôt s'expliquerait par l'excès de silicium qui agirait comme un inhibiteur de croissance des cristaux de SiC [Josiek 1996D].

Après avoir mené ces études cinétiques, Josiek et Langlais ont étudié les changements de composition et de structure du dépôt lors de la transition entre les deux régions A et B [Josiek 1996 C]. La diminution de l'état de cristallisation de la région proche de la surface du dépôt en cours de croissance favorise un excès de silicium, par exemple du fait de l'accroissement de la proportion de sites de nucléation de Si. D'autre part, un excès de Si

favorise la diminution de l'état de cristallisation de la surface, l'excès de Si bloquant la croissance des cristaux de SiC. Ainsi, un effet de synergie dit « en cascade », apparaît entre les deux phénomènes. Le transitoire lent observé de la zone B vers A s'expliquerait par le passage d'un matériau peu organisé à organisé, constitué de cristaux colonnaires de taille beaucoup plus grande. Des observations de la nature chimique et structurale du matériau déposé dans des conditions proches et éloignées de la transition corroborent cette hypothèse.

- Dans le régime RCC3, comme le régime RCC2 à basse pression, la morphologie du dépôt est rugueuse et la structure du dépôt est sub-microcristallisée. En comparaison avec le régime RCC2, les tailles apparentes des cristaux semblent diminuer, un phénomène qui pourrait s'expliquer par l'inhibition de la croissance avec la présence de HCl.
- Dans le régime RTM, la morphologie de surface des dépôts est anguleuse et rugueuse. Ils sont sub-micro-cristallisés et présentent une texture marquée dans la direction <111>. Les cristaux sont colonnaires et leur croissance s'effectue préférentiellement avec la direction <111>, perpendiculaire à la surface du substrat. La composition du dépôt est stœchiométrique. Une augmentation de température accentue l'anisotropie du dépôt alors que la pression totale et le rapport α n'ont que peu d'influence sur les caractéristiques du dépôt.

Les analyses de changement de composition du solide et de morphologie peuvent être résumées dans la figure I.21.

Globalement, la taille des cristallites de SiC diminue lorsque l'excès de silicium ou de carbone augmente. Lorsqu'un co-dépôt de silicium et de SiC est obtenu, l'excès de silicium est localisé aux joints des grains de SiC [Josiek 1996 D]. Dans le cas d'un co-dépôt de SiC et de carbone, les travaux de Ning *et al.* montrent que la microstructure est d'autant plus fine que l'excès de carbone est grand [Ning 1990]. Pour les forts excès de carbone libre, la phase SiC est intimement dispersée dans la phase carbonée [Schlichting 1980].

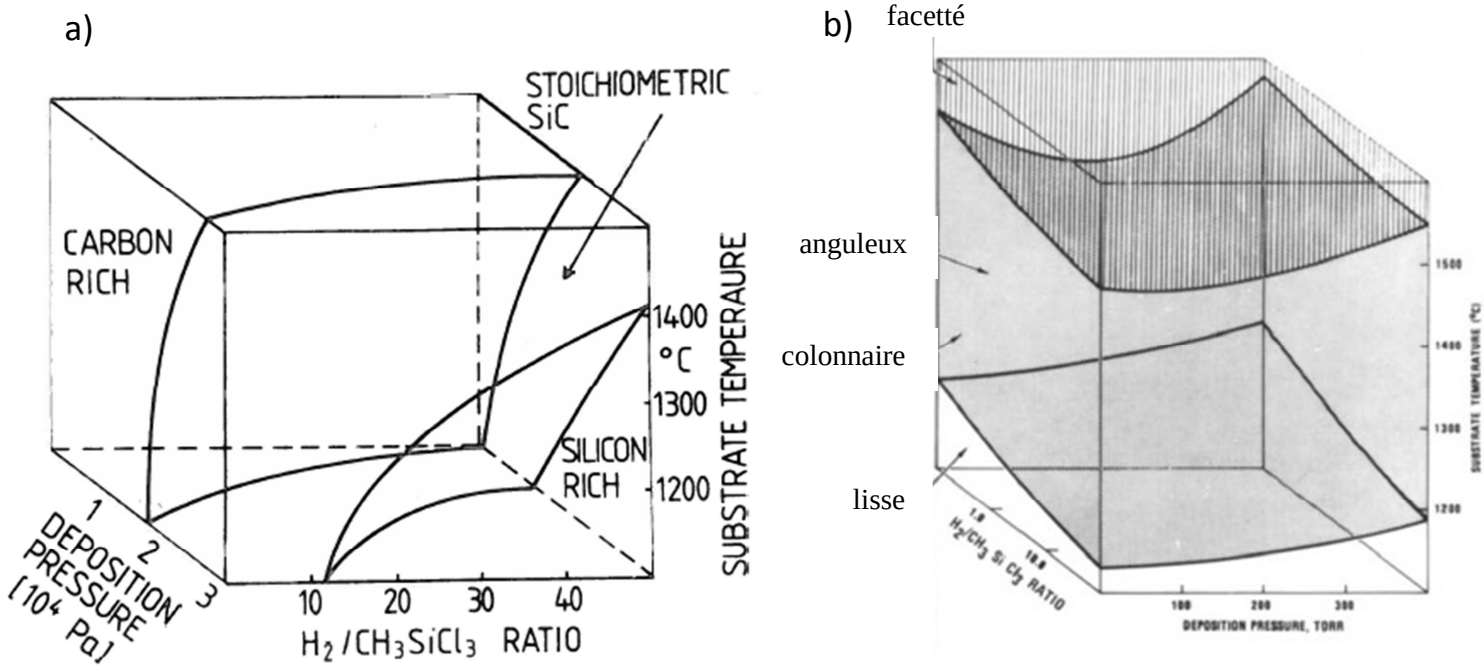


Figure I.21– (a)relation composition du solide-conditions d'élaboration [Schlichting 1980] (b) relation morphologies-conditions d'élaboration [Chin 1977]

En conclusion, dans le système MTS/H_2, les variations de température et/ou de pression induisent des variations de vitesse de dépôt associées à des transitions de morphologie et de composition du dépôt, comme résumé en figure I.22. L'augmentation de la température se traduit par un changement de régime de dépôt, d'abord limité par les cinétiques chimiques, puis par les transferts de masse. Le dépôt passe ainsi d'un état nanocristallin, avec une morphologie lisse et une composition plus ou moins excédentaire en silicium libre, à cristallisé de type colonnaire voire facetté avec une composition stœchiométrique. L'augmentation de pression, notamment en RCC-2, se traduit par une augmentation de la quantité de silicium libre retrouvée dans le dépôt.

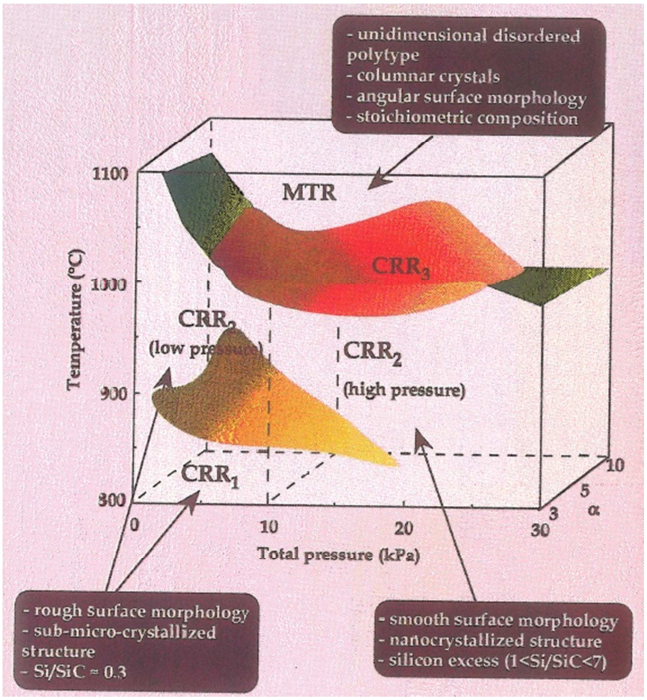


Figure I.22 – Diagramme des différents régimes de dépôt corrélés avec les propriétés physicochimiques. [Loumagne 1995 A]

❖ Effet de la composition de la phase gazeuse

♦ Effet d'α (rapport $Q_{H2}/Q_{MTS}=P_{H2}/P_{MTS}$)

Loumagne *et al.* ont étudié l'influence des pressions partielles de MTS sur les vitesses de dépôt dans les régimes limités par les cinétiques chimiques, pour des rapports α compris entre 3 et 11 [Loumagne 1995 B] :

- Dans le sous-domaine RCC 1, la cinétique de dépôt est fortement dépendante de la pression partielle de MTS (ordre réactionnel apparent de 2), ce qui revient à dire que la vitesse de dépôt augmente lorsque le rapport α diminue.
- Dans le sous-domaine RCC 2, une dépendance vis-à-vis de la pression totale apparaît :
  - A basse pression (P=5kPa), les vitesses de dépôt sont indépendantes des pressions partielles de MTS et de H_2
  - A plus haute pression (P > 10 kPa), la cinétique de dépôt est proportionnelle à la pression partielle de MTS (ordre partiel apparent égal à 1).

Loumagne a également réalisé des études de cinétique en fonction du débit total. Pour un même débit total et une même température, le changement de rapport α peut faire basculer la cinétique de dépôt dans un régime limité par les réactions chimiques ou par les transferts de masse.

Cette étude peut être complétée par des analyses du solide tirées des travaux de Placide [Placide 2007]. Dans le domaine RCC-2 basse pression décrit précédemment, des variations importantes de composition du mélange initial ont été explorées.

Tableau 8 – Résumé des conditions étudiées et des résultats de caractérisation du solide [Placide 2007].

Conditions d'élaboration des dépôts		**Caractérisation**		
		Auger (Si / C at.)	**Raman**	**morphologie**
P = 5 kPa et T ≈ 1000°C	**α ≤ 0,75**	**≤ 0,67**	**SiC + C**	Rugeux (nodules de 100 nm)
	1 ≤ α ≤ 6	**≈ 1**	**SiC**	lisse
	α ≥ 20	**≥ 1,22**	**SiC + Si (c)**	lisse

Les changements de composition du mélange initial injecté se traduisent par des changements importants de composition et de morphologie du dépôt, permettant d'élaborer des co-dépots de SiC et silicium aux α élevés et des co-dépots de SiC et carbone aux α très faibles.

Oh *et al.* ont étudié également l'influence du rapport α pour 1<α<10 à P = 1,3kPa, Q_{MTS} = 100sccm et 1050<T <1300°C qu'ils présentent sous la forme de diagramme d'Arrhenius [Oh 2001]. Pour α =1, un régime chimique est présent jusqu'à 1050°C puis, à plus haute température, celui-ci est remplacé par un régime de transfert de masse. Pour α = 4 ou 8, la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques pour toutes les conditions d'étude. Un deuxième essai est réalisé à T=1250°C en faisant varier le débit de H_2 de façon à faire varier le rapport α de 1 à 10. Le dépôt est analysé par MEB pour mesurer les épaisseurs de dépôt, par MET afin d'estimer la taille des cristallites et par DRX dans le but de déterminer la structure du dépôt. Même si aucun changement de composition du dépôt ne semble être observé comme dans l'étude de Placide [Placide 2007] avec cette gamme de rapport α, deux domaines de rapport (α = 1-2) et (α = 3-10) sont distinguables. Une augmentation du rapport α entraîne d'abord une augmentation de vitesse de dépôt pour α ≤ 2 puis une diminution au-delà de α ≥ 3, un résultat similaire aux observations de Loumagne. Oh *et al.* concluent de façon analogue aux augmentations de pression et de température, que les changements de rapport α entrainent aussi des changements de régime de dépôt. Pour les plus faibles rapports α (α=1-2), le mécanisme de dépôt est contrôlé par les transferts de masse. Aux rapports α les plus élevés (α=3-10), la vitesse de dépôt est limité par les réactions chimiques hétérogènes. Dans ce domaine, la vitesse de dépôt diminuerait à cause d'une augmentation de l'épaisseur de la couche limite de diffusion. En effet, une augmentation de l'épaisseur de la couche limite de diffusion, qui va généralement de pair avec l'augmentation de la pression, provoque une transition du régime chimique vers un régime de transfert de masse [Carlsson 1985].
Un changement de microstructure et de texture est également observé entre les deux gammes de rapport α : d'une structure colonnaire de type facettée orientée selon <220> pour les plus faibles rapports α, on passe à une morphologie granulaire avec une orientation préférentielle du dépôt selon l'axe <111>. Notons qu'un gradient de microstructure dans l'épaisseur du dépôt est observé pour les deux domaines. Ils sont représentés à la figure suivante.

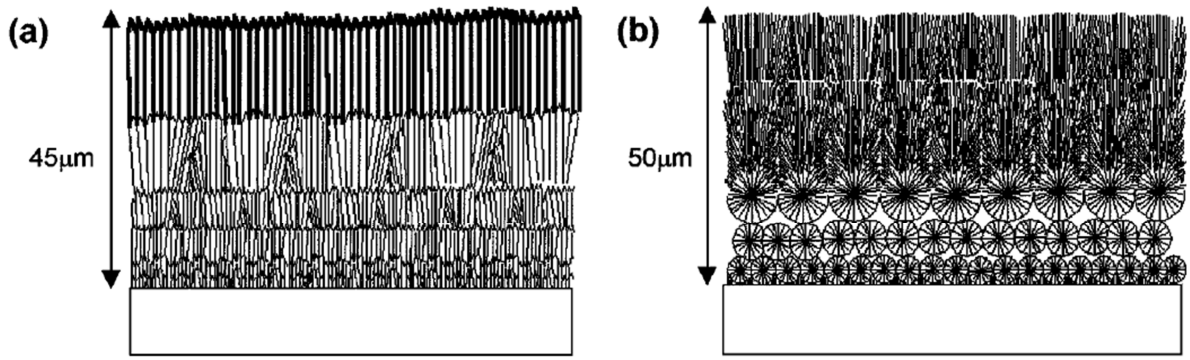


Figure I.23 – Représentation schématique de l'observation transverse au MET d'un dépôt réalisé à T=1250°C, P=1,3kPa (a) α = 1 (b) α = 4 [Oh 2001]

Le type de gradient de microstructure pour α=4 a été également observé par Lespiaux avec une structure constituée de fines sphérulites à l'interface avec le substrat, puis une croissance perpendiculaire au substrat en s'éloignant de l'interface [Lespiaux 1995 B].

Ces trois études montrent que le changement de composition du mélange gazeux initial affecte le régime de dépôt, la vitesse ainsi que la composition du dépôt. Une diminution du ratio α se traduit par une augmentation de la quantité de carbone retrouvée dans le dépôt alors qu'une augmentation du ratio α au délà de 10 se traduit par une augmentation de la quantité de silicium.

- **Effet de HCl**

Produit à la fois par la décomposition homogène de MTS et les réactions hétérogènes, HCl peut être présent à des concentrations élevées en zone chaude d'un réacteur de CVD, et particulierement à l'intérieur des pores des préformes fibreuses en CVI [Lespiaux 1995]. Le rapport Cl/Si fait l'objet d'une attention particulière dans les procédés de dépôt pour l'épitaxie du silicium. En effet, il permet une croissance sélective du silicium sur des substrats partiellement recouverts de diélectriques, d'une part en retardant la nucléation du silicium sur le substrat par des mécanismes de blocage et d'autre part en réagissant à haute température avec les nuclei de silicium pour former $SiCl_2$ et $SiCl_4$ [Ohshita 1993]).

Dans le dépôt de SiC à partir du système Si-H-C-Cl, de nombreux travaux montrent le caractère inhibiteur de HCl sur la cinétique de dépôt à partir de MTS/H_2. Trois phénomènes peuvent contribuer à cet effet: un décapage du silicium en surface de dépôt qui libère en phase gazeuse des espèces chlorosiliciées et un blocage des sites actifs par Cl. Nous allons discuter de la pertinence de ces phénomènes dans des conditions classiques de CVD.

Dans le but de simuler l'évolution de la phase gazeuse en sortie de réacteur, Besmann *et al.* ont ajouté HCl au système MTS/H_2 [Besmann 1992]. Leurs résultats montrent que l'ajout de HCl limite fortement la vitesse de dépôt entre 1037 et 1077°C, mais cet effet disparait aux températures supérieures. Un mécanisme d'attaque est proposé comme explication de cette diminution. Les travaux de Schulberg *et al.* se sont concentrés sur l'absorption et la désorption de HCl sur des échantillons de SiC_β polycristallin, avec des méthodes de désorption programmée (TPD) de 20°C à 1100°C à basse pression, couplées à des analyses de spectroscopie de masse [Schulberg 1995]. Les résultats montrent l'absence d'espèces chloro-siliciées ou chloro-carbonées, preuve qu'il n'y a pas de phénomène d'attaque de SiC par HCl dans ces conditions.

Ces résultats sont confortés par les travaux de Papasouliotis et Sotirchos [Papasouliotis 1998 B], qui étudient les changements de masse d'un échantillon de SiC exposé à un mélange gazeux composé de 50 sccm de HCl et 200 sccm de H_2 à P = 13,3 kPa, entre 900<T<1200°C. Ces auteurs montrent que la perte de masse augmente avec la température, mais qu'elle reste inférieure de plus de trois ordres de grandeurs aux vitesses de dépôt de SiC mesurées dans les mêmes conditions avec un mélange MTS/H_2.

Langlais et Prébendé ont mesuré les vitesses de dépôt à différentes températures et ont supposé que l'absorption de Cl était responsable d'une limitation des vitesses de dépôt au-dessus de 1000°C [Prebendé 1989]. Loumagne *et al.* [Loumagne 1995 B] ont identifié l'ordre réactionnel apparent vis-à-vis de la pression partielle d'HCl à 925°C. il est d'abord nul juqu'à P_{HCl}<0,15 kPa : il y a alors suffisamment de sites actifs en surface pour que le dépôt puisse s'effectuer sans être affecté par la présence de HCl. Lorsque P_{HCl} varie de 0,15 à 0,3 kPa, l'ordre réactionnel devient égal à -2,5 : l'augmentation de la pression partielle de HCl provoque un recouvrement rapide de la plupart des sites par adsorption de HCl et les vitesses de dépôt chutent alors fortement. Lorsque P_{HCl} est supérieure à 0,5 kPa, l'ordre réactionnel est de -0,6 : en augmentant encore la pression partielle de HCl, la plupart des sites étant saturés, la dépendance vis-à-vis de P_{HCl} diminue. Les travaux de Schulberg accréditent l'hypothèse de Loumagne du blocage des sites de silicium [Schulberg 1995]. Les travaux de Lespiaux vont aussi dans ce sens avec des expériences de nucléation à 1100°C, P = 3kPa et α=30 sur des substrats de SiO_2. L'analyse de la morphologie de surface par MEB d'un dépôt obtenu après 2600s avec des rapports de débit 1/30/0,5 de MTS/H_2/HCl révèle une surface partiellement recouverte de nodules de SiC, avec une diminution de la vitesse de nucléation de 4 ordres de grandeurs, et des nuclei qui ne sont pas adjacents mais forment des agrégats localisés. Des essais comparatifs à différents débits totaux ou à différentes températures de mélange, avec et sans HCl, concluent à une transition d'un régime de dépôt limité par les transferts de masse, sans HCl, à un contrôle cinétique des réactions hétérogènes, avec l'ajout de HCl. Des essais dans des conditions similaires à celles de Lespiaux *et al.* ont été menés par Papasouliotis et Sotirchos (P=13,3 kPa, α = 10 T = 1200°C et Q_{HCl} = 0 ou Q_{HCl} = 200) [Papasouliotis 1998 A] : sans HCl, la vitesse de dépôt est élevée, la morphologie du dépôt est de type facettée et le dépôt est constitué de SiC_β polycristallin alors qu'avec l'ajout d'HCl, la vitesse de dépôt diminue fortement, la morphologie du dépôt est de type nodulaire avec des grains fins et il contient du carbone amorphe. D'autres essais à température et pression fixées pour différents débits de HCl montrent, avec l'augmentation du débit de HCl, une diminution du rapport $Si/C_{at.}$ du dépôt, d'une valeur supérieure à 1, à une valeur inférieure à 1. L'ajout d'une forte quantité de HCl peut faire apparaitre des phénomènes d'hystérésis et ne conduit qu'à du carbone pur amorphe.

Globalement, l'augmentation de la quantité de HCl permet de limiter la formation d'un excès de silicium libre présent dans le dépôt. Dans le cas d'un dépôt de SiC pur, HCl a un effet inhibiteur sur la cinétique de dépôt, vraisemblablement par un blocage des sites actifs de silicium.

❖ Effet du temps de séjour, de l'appauvrissement de la phase gazeuse et du rapport S/V

Le temps de séjour des gaz dans la zone chaude est certainement le paramètre le plus important dans la comparaison de résultats obtenus avec des réacteurs de géométrie différente. Il peut être exprimé suivant la formule suivante :

$$\tau = \frac{V_r}{Q_{total}} = \frac{L_{zc}}{Q^{\circ}/A} \times \frac{T_0 * P}{T * P_0}$$

Avec V_r le volume considéré comme le siège des réactions chimiques, Q_{total} le débit volumique des précurseurs en zone chaude en supposant qu'ils ne subissent pas de décomposition, Q° le débit volumique du mélange exprimé dans les conditions standard, A la section traversée par le mélange gazeux, T la température de la zone chaude isotherme, P la pression des gaz en zone chaude et T° et P° les températures et pressions dans les conditions standard.

Ce paramètre n'est pas toujours indiqué dans les publications, peut-être car il n'est pas toujours facile à évaluer puisque la zone chaude est rarement parfaitement isotherme.
Son influence peut être étudiée en comparant les résultats obtenus sur deux réacteurs de diamètres différents. Une autre méthode consiste à utiliser un seul réacteur et faire varier le débit total des gaz ou la position du substrat dans l'axe du réacteur le long de la zone chaude isotherme.
Son effet se traduit par l'évolution cinétique de la composition de la phase gazeuse, qui tend vers l'équilibre thermodynamique pour des temps de séjour infinis. En parallèle, le dépôt qui se forme dans la zone chaude peut perturber cette évolution de la phase homogène en consommant certaines espèces gazeuses particulièrement réactives.

Papasouliotis et Sotirchos ont étudié les cinétiques et la composition du dépôt lorsque le substrat est installé à différentes positions dans le réacteur, plus ou moins éloignées du centre de la zone isotherme, dans les conditions α=10, P=1atm, T=1200°C et Q_{total} =200 sccm [Papasouliotis 1999].

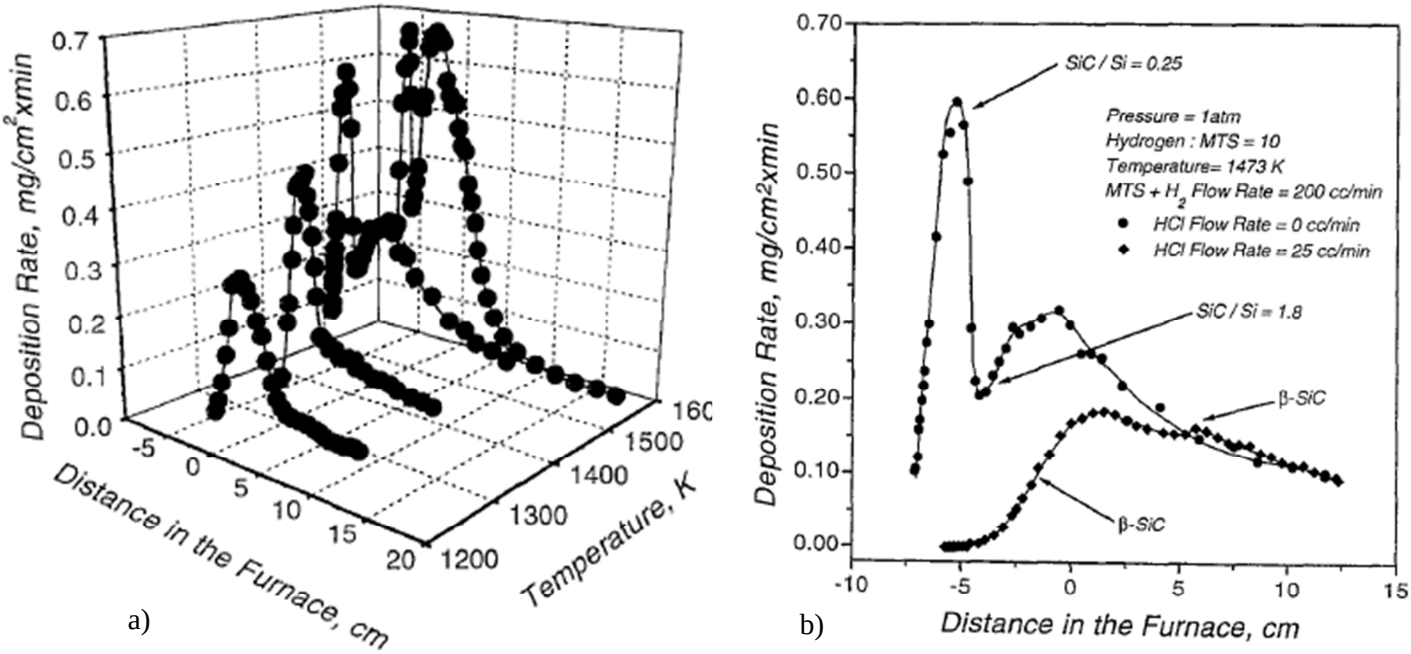


Figure I.24 – a)Evolution des cinétiques de dépôt en fonction de la distance du substrat dans le réacteur et de la température de la zone chaude b) zoom sur la température T=1473K avec les indications de la composition du dépôt. Deux courbes sont représentées, correspondant à une étude avec ajout de HCl au mélange gazeux initial et l'autre sans ajout d'HCl. Sur les deux graphiques, le 0 indiqué comme origine des distances dans le four correspond à l'entrée de la zone chaude isotherme du réacteur.

La vitesse de dépôt augmente brutalement en amont de la zone chaude isotherme, chute, puis augmente de nouveau légèrement avant de se stabiliser jusqu'à l'entrée de la zone chaude isotherme. Elle diminue ensuite progressivement le long de l'axe du réacteur (figure I.24). En parallèle, la composition du dépôt évolue fortement, d'un co-dépôt de SiC et silicium en entrée, très excédentaire en silicium à un dépôt composé exclusivement de SiC_β au delà de la zone chaude isotherme. Ainsi, les cinétiques et la composition du dépôt changent en fonction de la position du substrat dans le réacteur.
La diminution de la vitesse à partir de l'entrée de la zone chaude et l'élimination progressive de l'excès de silicium libre dans le dépôt s'expliqueraient par l'augmentation de la concentration de HCl dans la phase gazeuse. Cette concentration s'explique par la décomposition plus avancée de MTS et la formation de HCl via des réactions hétérogènes liées au dépôt de SiC. Comme représenté sur le graphique I.24.b, l'ajout de 25 sccm de HCl dans le mélange initial élimine le dépôt de silicium libre en entrée, sans perturber les vitesses de dépôt plus loin dans la zone chaude.

Les travaux de Kim et Choi complètent cette étude dans le domaine des basses pressions ($1,3<P_{totale}<10$kPa), à des températures similaires ($1000<T<1300$°C) et $\alpha=1$ [Kim 1998]. Ils font également varier le temps de séjour en ajoutant des débits d'Ar ou de H_2 au mélange initial. L'augmentation de la pression totale et de la température parallèlement à la diminution du temps de séjour accentuent l'appauvrissement de la phase gazeuse le long de la zone chaude du réacteur. Cela se traduit par une diminution de la vitesse de dépôt, d'un changement de l'orientation préférentielle (de <220> vers <111>) et de la morphologie de surface du dépôt le long de la zone chaude. Des analyses DRX ont été effectuées. La présence de silicium cristallisé n'est pas détectée. En dessous de 1150°C, la vitesse de dépôt obtenue avec l'ajout d'H_2 est plus élevée que celle obtenue avec H_2+Ar. Au-delà de 1200°C, c'est l'inverse qui est observé. L'ajout d'Ar permet visiblement de limiter le gradient de vitesse entre l'entrée et la sortie de la zone chaude bien que ce gaz soit une espèce chimiquement inactive. Le remplacement d'H_2, espèce réductrice, par l'Ar pourrait limiter la décomposition de MTS et la formation de HCl. Le changement de gaz vecteur jouerait également un rôle important dans le transport des espèces : les épaisseurs des couches limites obtenues avec l'ajout d'Ar au mélange initial seraient plus fines que celles obtenues avec H_2 seulement. Lee *et al.* observent le même phénomène dans des conditions similaires en utilisant N_2 à la place d'Ar et confirment par le calcul une épaisseur de couche limite environ deux fois plus faible avec N_2 au lieu de H_2 [Lee 2000].

Ainsi, des gradients de vitesse et de composition du dépôt en fonction du temps de séjour ou de la position du substrat dans le réacteur s'expliquent par des variations de la composition de la phase gazeuse et notamment par :

- **la formation de HCl, espèce inhibitrice dans la formation du dépôt de silicium.**
- **l'appauvrissement de la phase gazeuse en espèces effectives de dépôt.**

L'équipe de Hüttinger a également essayé de comprendre les phénomènes d'appauvrissement de la phase gazeuse en plaçant 7 substrats le long de la zone chaude. Une analyse systématique de la vitesse de dépôt et la composition du solide suivant la position du substrat dans le réacteur et parallèlement, une analyse de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur ont été effectuées [Zhang 2001 I] [Zhang 2001 II] [Reznik 2003]. La particularité de ces études tient dans la nature du substrat, des nids d'abeilles, composés de différentes tailles de pores, présentés à la figure I.25.

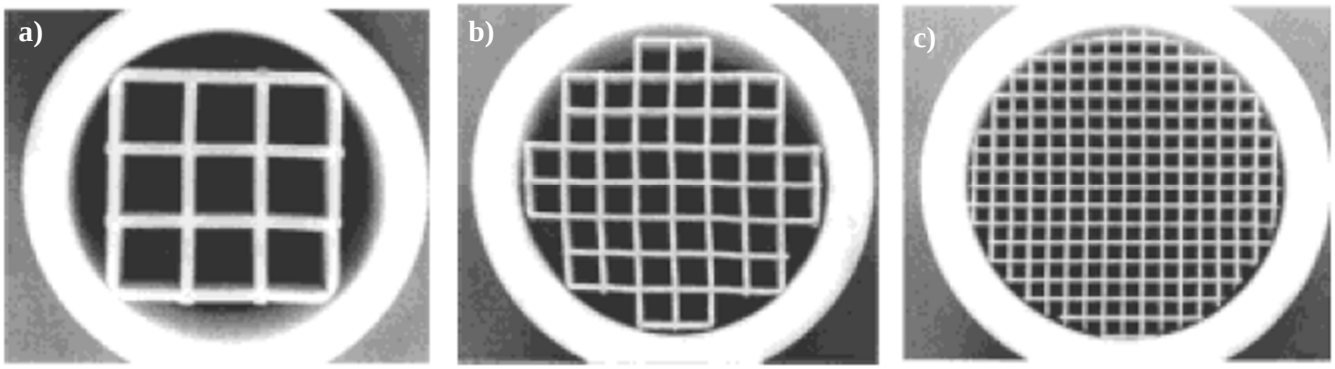


Figure I.25 – présentation des différents substrats employés avec des S/V égaux à a)0,78 cm^{-1} b) 1,65 cm^{-1} c) 3,55 cm^{-1}[Zhang 2001 I]

Cette étude en fonction de la position du substrat dans le réacteur a produit des résultats particulièrement délicats à exploiter, qui n'ont pas permis de décrire simplement le phénomène d'appauvrissement. Cependant, en utilisant ces 3 substrats, l'équipe d'Hüttinger a mis en avant l'influence d'un nouveau paramètre, **le paramètre S/V**, qui représente le rapport de la surface du substrat accessible au dépôt sur le volume total. On s'attend à ce que la consommation des espèces gazeuses par les réactions hétérogènes soit proportionnelle à la surface développée par le substrat. La composition de la phase gazeuse dépend elle-même du temps de séjour dans la zone chaude, qui est inversement proportionnel au volume réactionnel. Ainsi, le paramètre S/V contrôle la contribution relative des réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes. L'augmentation de ce paramètre, par l'augmentation de la surface ou la diminution du volume réactionnel revient à privilégier les réactions hétérogènes.

Les conditions testées sont α=4, P_{totale}=90kPa, 800<T<1100°C et 0,3<t_s<0,9s. Dans ces travaux, la vitesse de dépôt et la composition du solide sont étudiées à la fois en fonction de la position du substrat dans le réacteur et de la température, en employant des substrats de différents rapports S/V [Zhang 2001 I]. L'influence du ratio S/V vis-à-vis de la position du substrat dans le réacteur est significative mais complexe à analyser. L'influence du paramètre S/V est plus évidente en fonction de la température. Les résultats sont présentés en entrée de réacteur (figure I.26) et en sortie de réacteur (figure I.27).

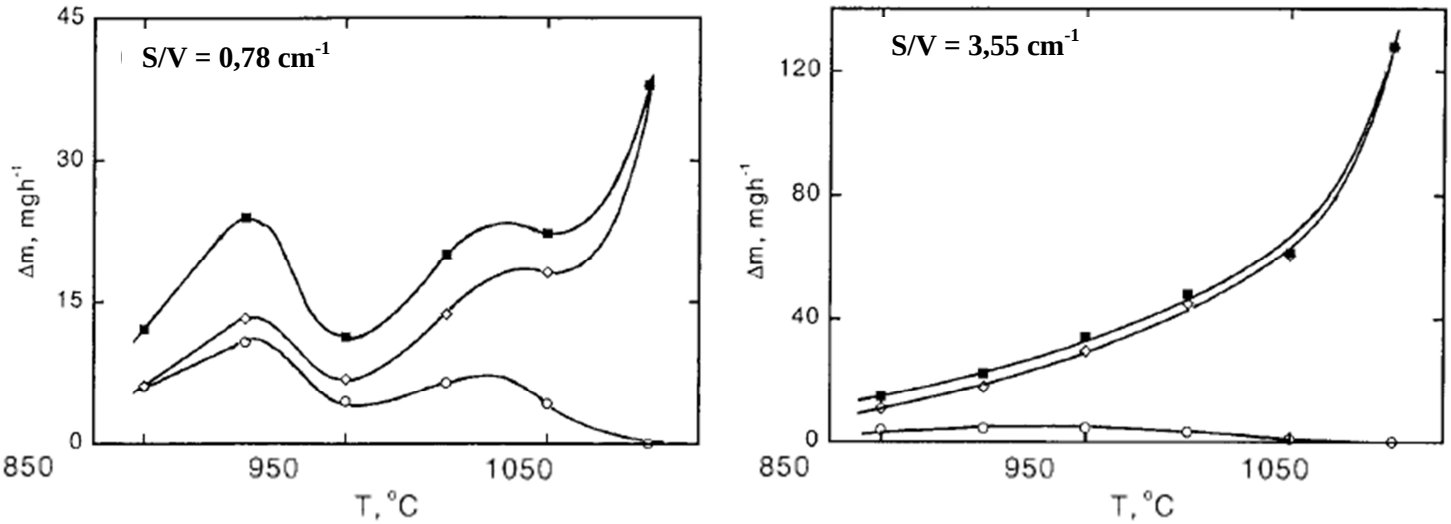


*Figure I.26 – **En entrée de zone chaude (position 2/7),** t_s = 0,9s, vitesses de dépôt de SiC seul (◊), Si seul (○) et la somme des deux (■) en fonction de la température de la zone chaude pour deux rapports S/V différents[Zhang 2001 II]*

En entrée de zone chaude, pour un paramètre S/V égal à 3,55 cm^{-1}, la vitesse de dépôt augmente continuellement avec la température alors que pour le ratio S/V égal à 0,78 cm^{-1}, elle semble présenter deux maxima à 900 et 1025°C. Le dépôt, dont la composition a été étudiée par analyse DRX quantitative [Zhang 2001 II], présente à basse température un excès de silicium libre dans les deux conditions. Cet excès est progressivement éliminé par l'augmentation de la température. La quantité de silicium libre est plus importante pour le ratio S/V égal à 0,78cm^{-1} que pour S/V égal à 3,55, notamment aux deux températures où les vitesses sont maximales.

En se rapprochant de la sortie (figure I.27), la vitesse de dépôt global diminue, certainement par un effet d'appauvrissement de la phase gazeuse. La quantité de silicium libre dans le dépôt diminue également. Les deux maxima observés à S/V=0,78cm^{-1} en entrée de réacteur sont fortement atténués.

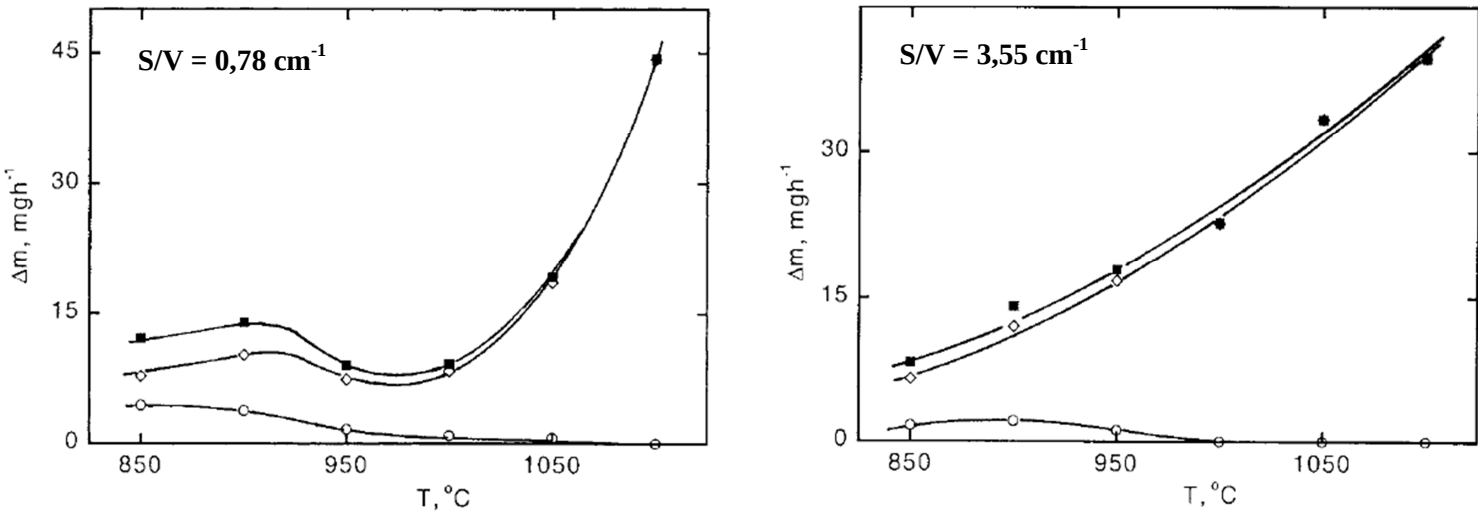


Figure I.27 – ***En sortie de zone chaude (position 6/7),*** *vitesses de dépôt de SiC seul (◊), Si seul (○) et la somme des deux (■) en fonction de la température de la zone chaude pour deux rapports S/V différents[Zhang 2001 II]*

La composition de la phase gazeuse est analysée en sortie de réacteur par chromatographie en phase gazeuse. L'influence du ratio S/V sur la composition des espèces stables du mélange gazeux en sortie du réacteur semble très faible. Les variations de vitesse observées pour les différents ratios S/V ne seraient donc pas imputables à un changement de la composition de la phase gazeuse.

Cependant, les pourcentages molaires de Si, C et Cl non détectés en sortie de réacteur sont compris entre 20 et 55%mol. En entrée de zone chaude et à des temps de séjour très faibles, la décomposition de MTS produit des radicaux $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}SiCl_3$. Ces radicaux ne sont pas stables : ils peuvent réagir avec le substrat pour former le dépôt ou alors d'autres produits gazeux plus stables tels que CH_4, $SiHCl_3$ et $SiCl_4$. A partir du déficit d'espèces retrouvées en sortie de réacteur, le groupe de Hüttinger émet l'hypothèse de la formation d'espèces lourdes en zone chaude, de type oligomères ou polymères chlorosiliciés et chlorocarbosiliciés, via des réactions de synthèse et de recombinaisons radicalaires.

Aux faibles ratios S/V et pour les faibles températures, peu de radicaux sont consommés par les réactions hétérogènes, la grande majorité des radicaux formés peut alors réagir en phase homogène pour former ces espèces lourdes. Ces dernières agiraient alors comme des précurseurs effectifs de dépôts. Huttinger s'appuie sur l'analyse MET de ces dépôts qui présentent des distances interplanaires compatibles avec l'incorporation de ces polymères chlorosiliciés dans le dépôt [Reznik 2003]. Leur formation étant favorisée par des faibles ratios S/V, ceci expliquerait la

présence des deux maxima à S/V=0,78 cm^{-1} en entrée de réacteur. Une fois ces espèces consommées au profit du dépôt, ce sont les produits gazeux stables issus de la décomposition de MTS qui réagissent en phase homogène pour former des espèces plus réactives, qui conduiront alors au solide. Les températures élevées semblent limiter la formation des espèces lourdes.
Ainsi, une augmentation du ratio S/V conduirait à la consommation via des réactions hétérogènes d'une grande quantité de radicaux, ce qui limiterait par la suite la formation des espèces chlorosiliciées ou chlorocarbosiliciées.
Cependant, aucune étude expérimentale n'a mis en évidence la présence de ces oligomères et polymères en zone chaude du réacteur. En revanche, la présence de ces espèces a été démontrée en sortie de réacteur, dans les parties froides.

❖ Réaction hétérogène : Proposition de mécanisme de dépôt

Lespiaux et Langlais ont évalué le paramètre de sursaturation de la phase gazeuse et la chimisorption des espèces majoritaires du système Si-H-C-Cl selon un modèle de Langmuir sur des surfaces de SiC_β orientées <111> à 800 <T<1200°C, 3<P_{totale}<50kPa et 10<α<100 [Lespiaux 1995 A] [Lespiaux 1992]. Dans une large plage de conditions de température et pression, leurs travaux montrent que les plans atomiques de silicium sont recouverts par C_2H_2 alors que dans des conditions de basses températures, ratio α élevé et haute pression, ils sont liés au radicaux $CH_3^\bullet$. Les plans atomiques carbonés sont recouverts essentiellement par les radicaux $SiCl_3^\bullet$, excepté à haute température, faible ratio α et faible pression totale lorsque C_2H_2 devient l'espèce majoritaire.
C_2H_2 est une espèce particulière qui peut donc, dans des conditions particulières, s'adsorber à la fois sur les plans de silicium et de carbone, ce qui expliquerait l'élaboration de co-dépôts de SiC et de carbone libre à haute température, faible α et faible pression totale. L'adsorption de C_2H_2 sur les liaisons pendantes d'un site Si d'une surface Si (100) se fait via un « mobile precursor adsorption mecanism »sur les liaisons pendantes d'un dimère Si_2, qui en dessous de 1000K détruit les liaisons π de l'hydrocarbure et forme 2 liaisons σ [Yates 1991].
L'espèce $SiCl_2$ est particulière : ce n'est pas un radical au sens propre car l'atome de silicium possède ses deux électrons libres couplés dans une unique orbitale hybridée sp2. L'état de référence de $SiCl_2$ est $^1A_1$ dans la symétrie C_{2V}. Elle possède donc une géométrie plane qui ne lui permet pas de s'adsorber sur la géométrie tétraédrique des sites C (111). L'absorption de $SiCl_2$ ne peut se faire qu'après un réarrangement électronique de ses deux électrons célibataires dans des orbitales hybridées sp3, ce qui est possible par l'adsorption de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ sur les liaisons pendantes de C en bord de plan. La réduction de $SiCl_2$ en silicium se fait par l'hydrogène moléculaire, selon un mécanisme d'Eley-Rideal [Ohshita 1991].
HCl a un effet inhibiteur de dépôt de SiC puisqu'il entre en compétition avec les espèces carbonées pour s'adsorber sur les mêmes sites Si (111). De même, le chlore atomique et l'hydrogène atomique sont respectivement en compétition avec des espèces siliciées et carbonées. En effet, $Cl^\bullet$ et $H^\bullet$ sont des radicaux présents en faible quantité mais qui vont jouer un rôle inhibiteur important. Leur adsorption, respectivement sur des plans de Si ou de C est énergétiquement plus favorable que celle de $^\bullet CH_3$ ou $^\bullet SiCl_3$.

Différents auteurs ont proposé des mécanismes hétérogènes de dépôt à partir de CH_3SiCl_3/H_2 [Loumagne 1995 B] [Sone 2000] [Kostjuhin 2001]. Loumagne *et al.* [Loumagne 1995 B] ont ainsi pu établir un mécanisme réactionnel de surface par la synthèse des résultats de l'étude cinétique de la décomposition homogène de MTS et de la caractérisation physicochimique des

dépôts. Ce mécanisme, basé sur un modèle Langmuir-Hinshelwood, permet de rendre compte des ordres réactionnels apparents déterminés expérimentalement. La surface étudiée est une face de SiC_β orientée <111>. Elle est schématisée en figure I.28. Cette surface est constituée d'atomes de silicium et de carbone qui ont des liaisons pendantes en bord de plans. Les sites d'adsorption <111> du silicium et du carbone sont supposés avoir des énergies identiques. Les espèces en phase gazeuse étudiées sont les espèces insaturées et réactives $^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ et les espèces saturées HCl. Les espèces MTS, CH_4 et $SiCl_4$ sont exclues de ce modèle car leurs coefficients de collage sont jugés trop faibles. C_2H_2 n'est pas étudié.

Les espèces $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}SiCl_3$ ont des géométries tétraédriques (identiques à la géométrie du solide) et ce sont des espèces produites dès les premières étapes de décomposition de MTS. Un réarrangement de surface n'est pas nécessaire pour ces espèces. Elles sont donc considérées comme les précurseurs effectifs du dépôt de C et Si.

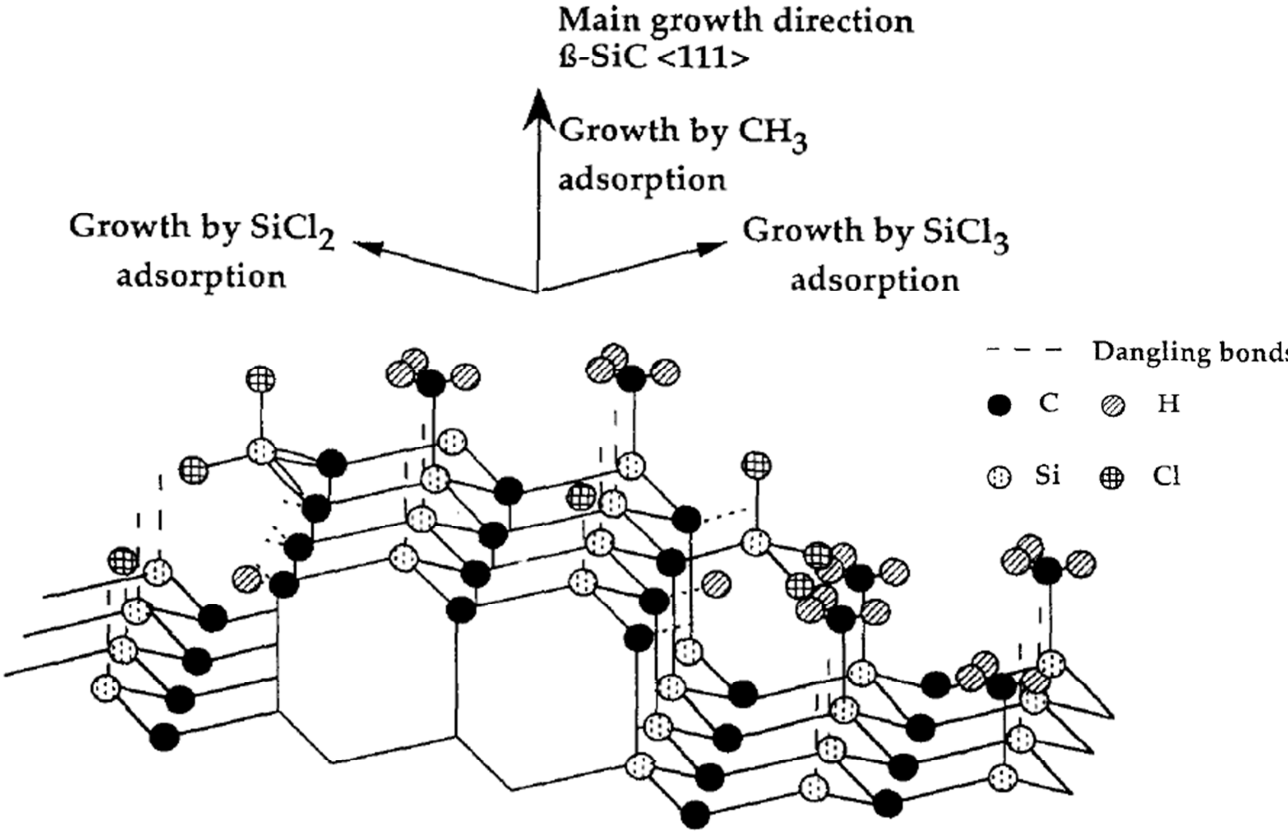


Figure I.28 – Processus de croissance sur le plan <111> de Si d'une phase SiC-β [Loumagne1995 B]

Le mécanisme de croissance proposé consiste en une croissance par îlots qui coalescent. La croissance s'effectue selon la direction <111> en terrasse avec l'absorption de $CH_3^{\bullet}$ sur les sites silicium, libres de $Cl^{\bullet}$. La croissance s'effectue latéralement avec l'adsorption des espèces siliciées sur les gradins ou marches en bord de plans, libres de $H^{\bullet}$.
L'étape limitante du dépôt est la réaction entre les espèces chimisorbées $CH_3^{\bullet}$ et $SiCl_3^{\bullet}$ qui conduit à l'élimination de HCl par rupture concertée des liaisons Si-Cl et C-H.

D'après les études thermocinétiques homogènes (figure I.17), la formation de $SiCl_2$ est favorisée aux temps de séjour plus élevés que ceux où apparait $SiCl_3^{\bullet}$ (conversion de $SiCl_3^{\bullet}$ en $SiCl_2$). $SiCl_2$

n'intervient dans le processus de dépôt que dans des conditions bien particulières. Ainsi, à un temps de séjour suffisamment élevé (lié à l'augmentation de la pression totale dans le régime RCC2 haute pression en figure I.20), la phase gazeuse et la couche chimisorbée sont enrichies en précurseur effectif de silicium ($SiCl_3^{\bullet}$+$SiCl_2$) et appauvries en précurseur effectif de carbone ($CH_3^{\bullet}$ convertie en CH_4), ce qui expliquerait selon les auteurs l'excès de silicium retrouvé dans le dépôt.

❖ Travaux d'infiltration à partir du système MTS/H_2

♦ Cas académique : infiltration de pores modèles

La compréhension du procédé d'infiltration à partir de l'utilisation des préformes fibreuses est délicate car ces préformes sont généralement constituées d'une distribution de taille de pores assez complexe (porosités intra-fils, inter-fils, macroporosités…). Ainsi, l'utilisation des substrats avec des géométries calibrées en terme de porosité ou pores modèles peut etre préférée.
En oxydant sous air un monofilament de SCS-6, constitué d'une âme carbonée recouverte de 53µm de SiC, Fédou *et al.* ont créé des pores rectilignes cylindriques de 34 µm de diamètre interne, ouverts aux deux extrémités [Fédou 1992]. Cette taille de pore est censée être représentative des porosités intra-fils. La détermination expérimentale des profils en épaisseur de dépôt fait appel à l'observation par MEB des sections fracturées à diverses abscisses le long du pore. Pour l'ensemble des conditions étudiées (T, P_{totale}, longueur du pore L_{pore}), un gradient d'épaisseur entre l'entrée et le cœur du canal est observé, avec des épaisseurs à cœur jusqu'à 60% plus faibles qu'en entrée.

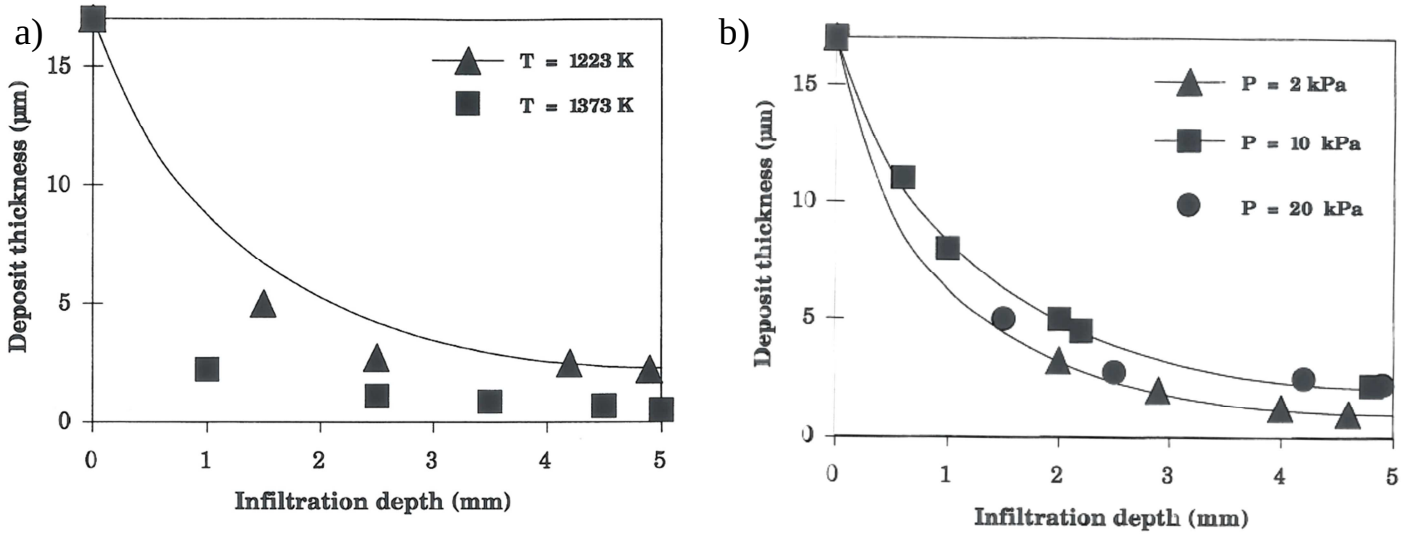


Figure I.29 – Profil d'épaisseur calculé (ligne) et expérimental (point) le long d'un pore cylindrique de 34µm de diamètre, de 10 mm de long à α=5 a) T=950,1100°C et P=20kPa b)T=950°C, P=2,10 et 20kPa [Fédou 1992]

A T = 950°C, P =10 kPa, α = 5, une diminution du facteur de forme ($L_{pore}/\varnothing_{pore}$) par réduction de la longueur du canal de 10mm à 3mm, permet de légèrement diminuer ce gradient. A P=20 kPa et L = 10mm, une diminution de la température de 1100 à 950°C limite le gradient (figure I.29.a). Ainsi, l'homogénéité d'infiltration est améliorée par la diminution de la température à cause de la forte énergie d'activation de la vitessse de dépôt en régime cinétique. Selon la loi de diffusion de Fick, une diminution de la pression totale et du diamètre du pore améliorent l'homogénéité d'infiltration. A 950°C, L_{canal} = 10 mm, α =5 (figure I.28.b), un changement de pression totale de 2

à 20 kPa ne change pas le gradient d'épaisseur. Ainsi dans le cas d'un régime de diffusion de Knudsen, la pression totale et le diamètre du pore n'ont que peu d'influence sur le profil d'épaisseur de dépôt. Cette étude expérimentale est comparée aux résultats d'une modélisation de l'infiltration selon une loi cinétique simplifiée du premier ordre vis-à-vis de MTS, sans prise en compte de la décomposition homogène de MTS et de l'effet inhibiteur de HCl. Cette étude ne permet pas de représenter correctement les épaisseurs de dépôt expérimentales en fonction des divers paramètres d'élaboration.

Lespiaux *et al.* ont également proposé une étude d'infiltration sur pores modèles à géométrie rectiligne et section rectangulaire [Lespiaux 1995A]. Le substrat est composé d'une tranche rectangulaire d'un monocristal de silicium oxydé (SiO_2) pris en étau entre deux parallélépipèdes de graphite dont l'un comporte 4 canaux rectangulaires de différentes profondeurs (30, 100 et 300µm et 1mm). L'objet de l'étude est la nucléation et la croissance sur un substrat de silice à l'intérieur d'un pore, à T = 1000°C, P = 3 kPa et α=30.
Afin d'étudier la nucléation, des études d'infiltration d'une durée de 30 min ont été effectuées. Les résultats montrent que la diminution de la hauteur du canal entraine une évolution plus prononcée du gradient d'épaisseur entre l'entrée et l'intérieur du pore, une légère augmentation de la densité surfacique de germes et une diminution de leur diamètre moyen.
L'étude de la croissance a été réalisée en effectuant des essais d'une durée de 10h. Pour le canal de 1mm de profondeur, le substrat est recouvert d'un dépôt continu variant de 14µm en entrée à 2,5µm au milieu du pore. Pour les autres profondeurs de canaux, en entrée de pore, une couche relativement homogène est observable. A partir d'une cote Z (d'autant plus faible que la profondeur du canal est faible), le dépôt est constitué de cristaux quasi-sphériques de diamètre égal ou supérieur à 750nm et d'aspect anguleux, en dessous desquels existe déjà une couche de dépôt quasi-continue. Les évolutions de l'épaisseur de dépôt, de la densité de grains et de leur taille moyenne sont similaires à celles observées dans l'étude de nucléation. Seule le canal de 300µm a fait l'objet d'une caractérisation microstructurale et chimique. Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence d'une première couche nanocristallisée de 100nm d'épaisseur, supposée être excédentaire en silicium, sur laquelle vient croître une seconde couche composée de cristallites colonnaires de SiC. Cette caractérisation structurale et morphologique du dépôt permet de comprendre le déroulement du processus de croissance : il se déroule vraisemblablement en deux étapes avec une première étape de nucléation de germes nanométriques, qui forment une première couche nanocristallisé de 100nm d'épaisseur, puis une deuxième étape de germination de grains submicroniques d'aspect anguleux, qui seraient à l'origine de la croissance des cristallites colonnaires dans le reste du dépôt.
Cette étude modèle de CVI est ensuite comparée à une étude de CVD réalisée dans les mêmes conditions sur substrat plan de SiO_2. La microstructure du dépôt est très différente, avec des nanocristallites isotropes sur des épaisseurs de l'ordre du micron. En CVD avec MTS/H_2, le changement de microstructure du dépôt, d'un matériau nanocristallisé à une structure colonnaire est observé avec le changement de régime de dépôt, d'un régime cinétique contrôlé par les réactions hétérogènes à un régime contrôlé par les transferts de masses. En CVI, Lespiaux observe la même transition microstructurale et fait le parallèle avec la transition observée en CVD. La diffusion des espèces réactionnelles à l'intérieur du canal constituant une étape limitante, il en résulte certainement un appauvrissement important en précurseur effectif de dépôt et une diminution de la sursaturation locale dans le canal. A partir de ces éléments, Lespiaux en arrive à la conclusion que le gradient de morphologie et de vitesse observé le long du pore, d'un dépôt

continu en entrée à un dépôt constitué de grains submicroniques au cœur du pore, s'expliquerait par un changement de régime de dépôt et une diminution de la sursaturation locale.

♦ Infiltration de préforme fibreuse

Le remplacement d'un substrat plan utilisé en CVD par un substrat poreux de type préforme fibreuse en CVI revient à augmenter le paramètre S/V.
De nombreuses études de modélisation de ce procédé ont été menées afin de trouver les paramètres optimaux de vitesse de dépôt/vitesse de diffusion [Griffiths 1998] [Middleman 1989], d'étudier les écoulements [Sheldon 1990][Sotirchos 1991] ou l'évolution de la phase gazeuse [Tsai 1992].

Comme identifié dans la revue de Vignoles [Vignoles 2015], des travaux expérimentaux d'infiltration de préforme fibreuse à partir de MTS/H_2 ont été rapportés à des températures comprises entre 900 et 1600°C et des pressions entre 133Pa et la pression atmosphérique. Ces études préfèrent se concentrer sur les performances mécaniques des matériaux obtenus plutôt que de s'attarder sur les interactions entre la composition de la phase gazeuse et la vitesse/composition du dépôt. On peut cependant citer les travaux de Christin sur l'infiltration de préformes fibreuses [Christin 1980]. En se basant sur une étude à l'équilibre thermodynamique, il montre que le mélange MTS/H_2 permet d'obtenir SiC dans de larges plages de conditions d'élaboration lorsque la température est suffisamment élevée et la pression suffisamment basse. Cependant, de façon à limiter les vitesses de dépôt en surface, la température sera choisie aussi basse que possible. Les débits de précurseurs sont faibles afin d'augmenter le temps de séjour des espèces gazeuses autour de la préforme. Des essais d'infiltration sont réalisés sur des préformes cylindriques de carbone (∅=20mm et h=20mm) de T=900 à T=1100°C, $0,5<P<1$atm, $0,1<Q_{total}<20$ L/h. Les résultats se limitent à l'étude en profondeur du profil de silicium obtenu par microsonde de Castaing. La condition optimale annoncée est P=0,5atm, $900<T<1100$, Q=0,1 L/h, de façon à obtenir des vitesses de dépôt suffisamment rapides tout en limitant les gradients de composition. Les échantillons de grandes dimensions (∅=200mm et h=250 mm) présentent des gradients de densité acceptables entre périphérie et cœur. Le taux de porosité résiduelle après infiltration d'un échantillon comprenant 7% volumique de fibre est de 2% en volume.

Conclusion et limites actuelles du système mono-sourcé en se basant sur l'exemple du MTS

Le système mono-sourcé MTS/H_2 est employé à échelle industrielle pour la fabrication des CMC. Cependant, une étude approfondie montre qu'il s'agit d'un système particulièrement complexe et révèle certaines limitations que nous résumons à présent.

- **<u>Phase gazeuse :</u>**
  L'étude de la composition de la phase gazeuse est particulièrement délicate et complexe, du fait notamment de l'influence de la pression totale sur la cinétique de décomposition de MTS. MTS n'est pas une espèce thermodynamiquement stable à des températures supérieures à son point d'ébullition, ce qui permet en théorie d'obtenir des dépôts à des températures relativement basses. Dans les conditions de CVI classique permettant d'obtenir SiC, la décomposition de MTS est rapide et pratiquement complète, donnant dès l'entrée du réacteur une phase gazeuse très riche en précurseurs effectifs de dépôt ($^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}SiCl_3$), ce qui produit de fortes variations de vitesse et des dépôts excédentaires en silicium. Avec la progression des gaz dans la zone chaude du réacteur, la composition de

la phase gazeuse tend vers l'équilibre thermodynamique, mais ne cesse de changer du fait de l'appauvrissement de la phase gazeuse en précurseurs effectifs de dépôt. Cette évolution semble être favorable à la stabilisation des vitesses et à l'obtention de SiC pur. Pour une même température et pression, la diminution du rapport α semble favoriser l'élimination du silicium libre et l'enrichissement du dépôt en carbone.

- **Cinétique de dépôt.**
  En CVD, la variété des régimes de dépôt est très importante et les cinétiques dépendent de l'ensemble des paramètres expérimentaux du procédé (T, P, Q, t_s et α) et de la géométrie du réacteur et du substrat (S/V). En CVI, l'augmentation de S/V est favorable à la diminution des vitesses de dépôt. Cependant, les essais menés sur pores modèles montrent que la vitesse de dépôt est supérieure à la vitesse de diffusion ce qui provoque l'apparition de forts gradients d'épaisseur. Le problème est également observé sur les systèmes industriels avec préformes fibreuses du fait de la nécessité de la répétition des cycles usinage/infiltration sur les préformes épaisses pour obtenir des densifications acceptables.
- **Composition et morphologie du dépôt**
  Les études de différents jeux de paramètres T-P-Q-t_s-α montrent que les conditions T>1000°C P>5kPa 1<α<10 permettent d'obtenir SiC sans excès de silicium ou de carbone, en accord avec l'équilibre thermodynamique. Cependant, des co-dépôts SiC+Si peuvent apparaitre avec l'augmentation de la pression totale ou encore SiC+C avec la diminution du rapport α, en lien avec la composition de la phase gazeuse qui ne cesse d'évoluer. Entre CVD et CVI, la morphologie du dépôt peut drastiquement changer, d'un dépôt continu à un dépôt discontinu composé de sphérulites.

Comme décrit précédemment, les paramètres optimaux de CVI (basses pressions, basses températures et temps de séjour élevé) doivent permettre d'infiltrer des préformes avec des gradients d'épaisseur faibles et le dépôt doit être constitué de SiC pur et cristallisé. **Cet objectif semble contraint par l'utilisation de MTS**. En effet, à partir de cette espèce en CVD, l'obtention d'un dépôt de SiC pur nécessite une pression supérieure à 5kPa, une température supérieure à 1000°C et un rapport α compris entre 1 et 10, conditions qui correspondent également aux vitesses de dépôt les plus élevées. Alors que des diminutions de pression et de température seraient favorables à une infiltration homogène, elles semblent conduire à excès de silicium dans le dépôt.

Pour compenser l'excès de silicium retrouvé dans les dépôts élaborés à basse température, une solution envisagée est d'augmenter le rapport C/Si_{gaz} de la phase gazeuse initiale (verrouillé à 1 avec MTS seul) en ajoutant des hydrocarbures au mélange gazeux initial MTS/H_2. Ainsi le ratio C/Si_{gaz} du mélange gazeux introduit dans le réacteur est modulé par les débits d'hydrocarbures et de MTS. Cette méthode a été employée avec succès pour l'élaboration de matériaux à gradient de fonction dans les études à partir de mélange CH_3SiCl_3 et CH_4 [Kuo 1990] [Neuschütz 1992], C_2H_4 [Kostjuhin 2002], C_2H_2 [Kim 2002] ou encore C_3H_8 [Choi 1992]. Cela introduit la démarche des systèmes Si-H-C-Cl bi-sourcés en prenant un précurseur de silicium distinct du précurseur de carbone.

ii. Précurseurs bi-sourcés de type $SiH_xCl_y + C_vH_w$

Comme on peut le voir dans le tableau I.9, les dépôts élaborés à partir de cette classe de précurseurs ont pour la plupart été étudiés dans le contexte de la microélectronique et des dépôts à

croissance épitaxiale de SiC. Les précurseurs de silicium utilisés, de type SiH_xCl_{4-x} tels que SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$ et $SiCl_4$, sont disponibles à des degrés élevés de pureté.

Les études de modélisation de l'évolution de la phase gazeuse basées sur l'épitaxie du silicium et la pyrolyse des hydrocarbures sont nombreuses. Généralement, le système Si-H-C-Cl est traité par l'association d'une étude du système Si-H auquel on ajoute les réactions mettant en jeux des espèces chlorées et celles de pyrolyse d'hydrocarbures dans le système C-H. Par exemple, Leone *et al.* ont étudié dans un modèle cinétique 2D l'évolution de la composition de la phase gazeuse de différents mélanges bi-sourcés portés à 1600°C et P=20kPa dans un réacteur horizontal à paroi chaude (figure I.30.a). Il n'y a pas de réactions hétérogènes dans le modèle (donc pas de dépôt possible). En zone chaude, les espèces majoritaires sont $SiCl_2$, HCl, C_2H_2, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ et $H^{\bullet}$.
L'étude de Nishizawa et Saito compare les chemins réactionnels aboutissant au dépôt de silicium à partir de différents précurseurs chlorosiliciés : l'obtention de silicium solide se fait selon un chemin plus ou moins long suivant le précurseur initial utilisé (encadré à la figure I.30.b).

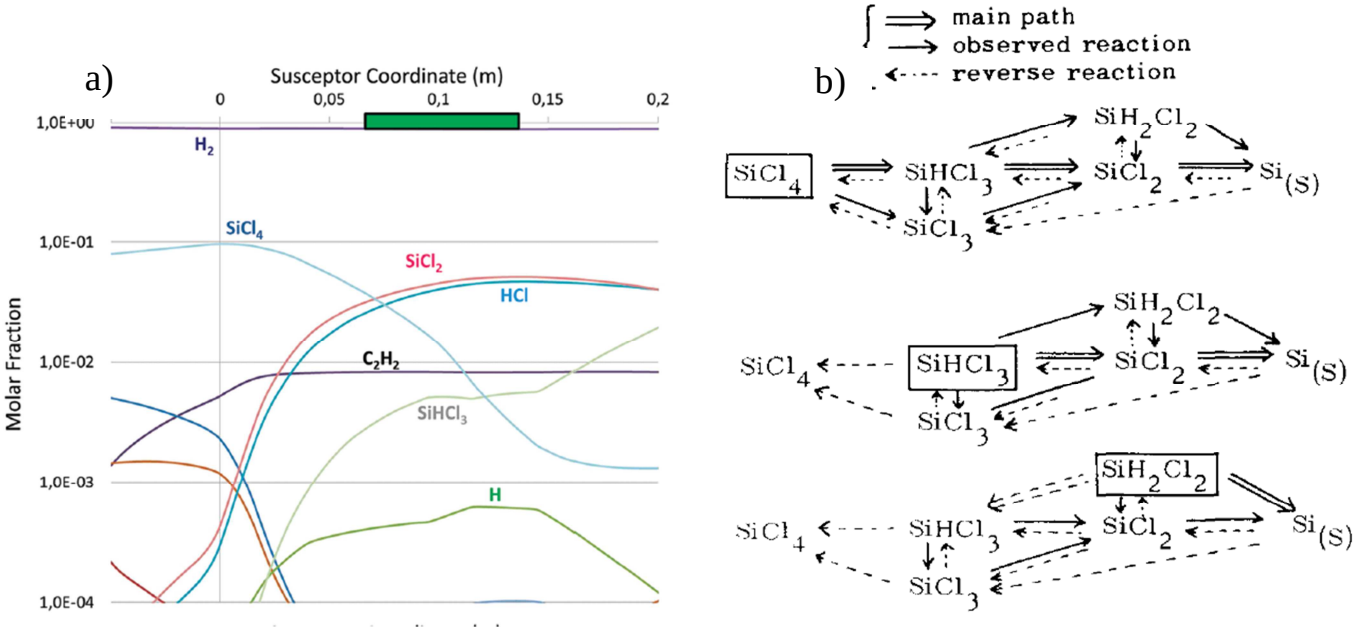


Figure I.30 – a) évolution de la composition de la phase gazeuse d'un mélange $SiCl_4/C_2H_4/H_2$ avec un ratio Si/H_2 égal à 0,15% et Si/C égal à 1. Le rectangle vert représente le substrat [Leone 2012] b) mécanisme réactionnel pour le dépôt de Si à partir de $SiCl_4$ ou $SiHCl_3$ ou SiH_2Cl_2 [Nishizawa 1981].

Il parait donc intéressant de comparer les différents systèmes mono-sourcés afin de comprendre l'intérêt de privilégier certains précurseurs. Un état de l'art des différents systèmes bi-sourcés dans le système Si-H-C-Cl permettant d'élaborer SiC par voie gazeuse est proposé au tableau I.9.

*Tableau I.9 – Comparaison des différents précurseurs **bi-sourcés** appartenant au système chimique Si-H-C-Cl permettant d'élaborer par voie gazeuse du SiC*

Précurseur Si	Prec. C	autre gaz	Si:C	Ratio en entrée Prec. Si/Prec. C/gaz vecteur	debit total (sccm)	Température (°C)	Pression (kPa)	Vitesse de dépôt	nature du dépôt	Type de CVD	Applica-tions	References
Methyltrichlorosilane (MTS) - CH_3SiCl_3	CH_4	H_2	de 1:1,3 à 1:2,4	25/7-60/4000		1200-1500	5	jusqu'à 30.10^-4 g/(cm².min)	Si+SiC--> SiC	LPCVD paroi chaude	/	[Kuo 1990]
	CH_4	H_2		1/0-15/55 et 1,4-4,5/50/56	830-3320	750-870	100	-	Si+SiC-->SiC	ACVD paroi chaude		[Neuschütz 1992]
	C_2H_4	H_2+He	de 1:1 à 1:9,3		200	1075	133	jusqu'à 0.25 mg/(cm².min)	SiC(+Si)--> SiC-->SiC+C	LPCVD paroi chaude		[Kostjuhin 2002]
	C_2H_2	H_2	de 1:10 à 1:1	10-100/90-0/?	-	1300	13,3	?	Si+SiC->SiC+C (SiC entre 1:3 et 1:5)	LPCVD paroi chaude ?	Matériau à gradient de fonction	[Kim 2002]
	C_3H_8	H_2	1:1 à 1:2,5	1/0,5/100	1600	1300-1500	101	jusqu'à 2mg/cm²/min	Si+SiC-->SiC	ACVD paroi froide		[Choi 1992]
Trichlorosilane (TCS) - $SiHCl_3$	C_2H_4	H_2	1:1,5 à 1:2,7	?	>150 000	1550-1650	10	jusqu'à 16 µm/h	SiC ?	Epitaxie sur subst. désorienté paroi chaude	microélectronique	[Fiorucci 2007]
	C_2H_4	H_2	?	?	>150 000	1550-1650	10	jusqu'à 100 µm/h	SiC ?	Epitaxie sur subst. désorienté paroi chaude	microélectronique	[La Via 2008]
	C_2H_4	H_2	100:1	?	>150 000	1350	10	3,4 µm/h	SiC ?	Epitaxie sur subst. désorienté paroi chaude	microélectronique	[Anzalone 2009]
	C_2H_4	H_2	de 1:2,1 à 1:3,6	?	?			jusqu'à 16 µm/h	4H-SiC ?	Epitaxie sur subst. désorienté paroi chaude	microélectronique	[Leone 2006]
	C_2H_4	H_2	de 2:1 à 1:1,5	?	?	1530	5,3	jusqu'à 30 µm/h pour 1:1,5	4H-SiC	Epitaxie paroi chaude	microélectronique	[Hailei 2011]
	C_3H_8	/	1:9	1/3	/	800-1000	4,00E-06	-	SiC	Epitaxie par jet moélculaire	microélectronique	[Motoyama 1990]
		H_2	de 12:1 à 3:1	175/17,5/1 et 175/17,5/0.5-2	7740	1000	0,2	jusqu'à 1.8 µm/h	SiC	LPCVD paroi froide	microélectronique	[Fururama 1988]

Précurseurs Si	Prec. C	autre gaz	Si:C	input gas mole ratio Prec. Si/Prec. C/gaz vecteur	debit total (sccm)	Température (°C)	Pression (kPa)	Vitesse de dépôt	nature du depot	Type de CVD	Applica-tions	References
Dichlorosilane (DCS) - SiH_2Cl_2	C_2H_2	H_2	1:2	1/1/50	>500	750-1050	0,02	jusqu'à 4,4 Å/cycle	3C-SiC ?	LPCVD pulsée paroi chaude –	microélectronique	[Nagasawa 1993]
	C_2H_2	H_2	4:1	8/1/36	?	750-900	0,21	jusqu'à 12 µm/h	varie le long de la zone chaude	LPCVD paroi chaude	/	[Wang 2000]
	C_3H_8	H_2	1,7:1 à 1:1,54	3,5-5,3/1-2/6000-12000	6000-12000	1650-1750	40	jusqu'à 100 µm/h	4H-SiC	LPCVD paroi chaude	microélectronique	[Chowdhury 2011]
	C_3H_8	H_2	1:1,37	3,28/1,5/6000	>6000	1550	4-80	jusqu'à 20 µm/h à BP	?	LPCVD paroi chaude	microélectronique	[Rana 2012]
	C_3H_8	H_2 (+HCl)	1,33:1 à 6:1	2-10/10/6000/30-150	>6000	1000	3,3	≈10 µm/h	SiC+Si	Epitaxie paroi froide	microélectronique	[Ohshita 1989]
	iC_4H_{10}	H_2 (+HCl)	1,5:1	6/10/6000/90	>6000	1000	3,3	≈ 20 µm/h	SiC (avec ajout HCl) ou (SiC)+Si (sans HCl)	Epitaxie paroi froide	microélectronique	[Ohshita 1990]
Tetrachlorosilane - $SiCl_4$	CH_4	H_2	1:1 à 1:5	2/2/100	/	900-1200	100	jusqu'à 80% des porosités comblés	Si+SiC à SiC	CVI pulsée	CMC	[Sugiyama 1996]
	CH_4	H_2	0,4:1 à 1,5:1	0,4-1,5/1/12,5-100	?	1250	1,3	?	Si+SiC à SiC+C	LPCVD paroi froide	Matériau à gradient de fonction	[Jung 1997]
	CH_4	H_2	01:01	1:1:8	(1s)	900-1000	Patm	jusqu'à 45 mg/(cm².min)	SiC pr T>1050	ACVD paroi chaude	/	[Yang 2009]
	C_3H_8	H_2	5:1 à 1,1:1	120/8-35/2000	>2000	1300-1800	13,3	jusqu'à 1000 µm/h		LPCVD paroi froide	/	[Lin 1995]
	C_3H_8	H_2	5:1 à 1:2	15-120/10-20/5000	>5000	1400-1850	6,7-33	jusqu'à 100 µm/h	SiC	Epitaxie paroi chaude	microélectronique	[Dhanaraj 2006]
	C_6H_{12}	H_2	1:3,2	?	>3000	1850	?	jusqu'à 7,2 µm/h	SiC	Epitaxie paroi froide	microélectronique	[Münch 1976]

Encore une fois, le nombre d'études est important mais très peu d'études comparent des systèmes différents dans les mêmes conditions d'élaboration. L'étude comparative la plus exhaustive de différents précurseurs bi-sourcés chlorosiliciés est celle de Yazdanfar *et al.* [Yazdanfar 2014]. Leur objectif est d'identifier un système chimique optimal pour la croissance epitaxiale de SiC. Les espèces chlorosiliciées étudiées sont **$SiCl_4$, $SiHCl_3$+HCl, SiH_4+HCl** et les espèces carbonées **C_3H_8, C_2H_4 et CH_4,** ce qui donne une matrice d'essai de neuf combinaisons de précurseur. Les dépôts sont élaborés dans un réacteur horizontal à paroi chaude à P_{totale}=10kpa, 1575<T<1625°C, avec un débit total Q supérieur à 50 000 sccm. Un ratio Si/H_2 de 0,0025 (soit des débits d'espèces chlorosiliciés de 125 sccm) est conservé entre les essais, comme le rapport Si/Cl égal à 4 alors que le rapport Si/C varie de 1 à 3 avec le changement de précurseurs carbonés. Les analyses effectuées sur ces dépôts sont d'ordre cinétique (mesure de l'épaisseur obtenue en 15 min de dépôt), morphologique (analyse de la surface par microscopie optique à contrôle interférentiel, par microscopie à force atomique (AFM)), ainsi que d'autres analyses des propriétés électroniques du dépôt (notamment la concentration des porteurs de charge).

Nous allons d'abord essayer de comparer pour un même précurseur de silicium l'influence du précurseur de carbone et dans un second temps nous ferons l'inverse.

Pour un même précurseur chlorosilicié, étude de l'influence du précurseur carboné

Les travaux de Kim *et al.* comparent deux précurseurs de carbone, **CH_4** et **C_3H_8,** pour l'élaboration de carbure de silicium à partir de mélange gazeux de type **$SiCl_4$**/C_xH_y/H_2 [Kim 1996]. Leur objectif est d'élaborer des matériaux à gradient de propriété SiC-C (*functionally gradient material* : FGM). L'architecture du FGM souhaité consiste en une superposition de 3 à 6 couches de matériaux de composition et morphologie différentes. La première couche est composée de carbone de type pyrolytique afin de jouer un rôle de barrière thermique et la dernière couche en surface est constituée d'un dépôt colonnaire de SiC pur. Les variations de vitesse, composition et morphologie du dépôt sont étudiées à T=1300°C et P=6,5kPa dans un réacteur à paroi chaude.

L'influence du rapport C/(Si+C) et H_2/(Si+C) est d'abord étudiée pour **CH_4.** Les variations du rapport C/Si_{gaz} sont comprises entre 0,2 et 6,4. Elles sont obtenus en conservant le débit $SiCl_4$+CH_4 égal à 100 sccm et en modulant les débits partiels de $SiCl_4$ et CH_4 (les débits de $SiCl_4$/CH_4/H_2 variant respectivement de 82/18/2000 sccm à 13/87/2000 sccm). La vitesse de dépôt en fonction du rapport C/Si_{gaz} injecté a une forme parabolique avec une vitesse maximale obtenue pour un rapport Si/C_{at} stœchiométrique dans le solide. Aux forts rapports C/Si_{gaz}, la diminution de vitesse de dépôt est justifiée par la formation un dépôt de carbone pyrolytique, au détriment de l'élaboration du dépôt de SiC (cependant, les analyses DRX ne révèlent pas la présence d'une phase carbonée, un résultat qui s'expliquerait par une attaque par H_2 au fur et à mesure de la formation de cette phase carbonée). Il semble plus vraisemblable que la diminution du débit partiel de $SiCl_4$, de sorte à conserver le débit de Si+C égal à 100sccm, limite la vitesse de dépôt. En effet, dans ces conditions d'élaboration, les cinétiques de dépôt sont contrôlées par les transferts des espèces gazeuses, soit carbonées, soit siliciées [Kotamraju 2010]. Des changements morphologiques apparaissent également avec les variations de rapport C/Si_{gaz}: pour C/Si_{gaz} =0,2, les observations en surface révèlent la présence de larges grains composés de multiples facettes ; l'augmentation du rapport C/Si_{gaz} jusqu'à 0,8 entraîne l'apparition d'un dépôt colonnaire avec des facettes en surface ; au-dessus de cette valeur de C/Si_{gaz}, les colonnes disparaissent pour laisser place à de fines sphérules. Les analyses DRX montrent la présence d'une phase principale de SiC_β pour chacune des conditions étudiées. Un pic de diffraction du silicium de faible intensité est présent pour l'ensemble des conditions étudiées. Même pour les rapports C/Si_{gaz} les plus élevés

(5), la présence d'une phase carbonée ne peut être distinguée de celle du substrat en graphite. Un changement d'orientation cristallographique intervient aussi lorsque C/Si_{gaz} varie : on passe d'une texture <220> pour C/Si_{gaz} compris entre 0,5 et 2 à une texture <111> pour les autres conditions.
L'étude se poursuit en faisant varier le rapport H_2/(Si+C) entre 0,07 et 1 avec C/Si+C=0,56, à T=1254°C et $1,3<P_{totale}<6,5$. Une étude de l'épaisseur et de la morphologie des dépôts est effectuée en observation transverse au MEB. La composition du dépôt varie entre 50 et 60%at. de carbone. On voit bien que la vitesse diminue lorsque le débit de H_2 chute en dessous de 1000 sccm. De plus, des transitions morphologiques sont observables : les dépôts élaborés aux hauts débits de H_2 (débits 44/56/1500 et 44/56/1000 sccm) montrent des grains facettés, qui s'arrondissent en diminuant le débit de H_2 (44/56/500 sccm). Un dépôt très fin, constitué d'une structure en sphérulites, est formé pour la plus faible valeur de débit de H_2 (débits 44/56/100 sccm). L'étude similaire de Jung *et al.* sur le système $SiCl_4/CH_4/H_2$ avec un rapport de débit 60/40/500-4000 à T = 1250°C et P = 1,3 kPa confirme cette tendance [Jung 1997]. L'influence de la variation de pression partielle de H_2 sur la morphologie est également observée et s'accompagne d'un changement de la composition du dépôt, les fortes pressions partielles de H_2 étant favorables à un excès de silicium dans le dépôt alors que les faibles pressions sont favorables à un excès de carbone (pour un mélange 60/40/500 et 60/40/4000, les rapports Si/C at. dans le solide sont respectivement égaux à 37/63 et 67/33).

Kim *et al.* se sont également intéressés au système $SiCl_4/\mathbf{C_3H_8}/H_2$ dans des conditions moins étendues que pour le précédent système, les débits respectifs du mélange initial étant compris entre 50/50/2000 et 25/75/1000. L'effet du remplacement de H_2 par Ar a également été évalué et a permis d'élaborer des couches de carbone pyrolytique (86%m) comprenant 14% en masse de SiC. Les évolutions sont similaires à celles obtenues avec CH_4 : avec l'augmentation du ratio C/(Si+C) et la baisse du ratio H_2/(Si+C), l'observation transverse des échantillons montre un changement de microstructure, de colonnaire à lamellaire, alors que la morphologie de surface initialement facettée devient arrondie. Lin *et al.* ont également étudié un mélange $SiCl_4/C_3H_8/H_2$ avec 120/8-35/2000, à P = 13,3 kPa et T=1500°C dans un réacteur à paroi froide [Lin 1995]. Une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt est observée avec l'augmentation du débit de C_3H_8, accompagnée de changements de morphologie de surface du dépôt (de pyramide facettée à des crêtes fines) et d'orientation cristallographique préférentielle (de <220> à <111>). Les analyses DRX indiquent la présence de SiC_β dans toutes les conditions. La présence de silicium dans le dépôt est identifiée uniquement pour l'essai réalisé avec 15 sccm de C_3H_8, mais aucune explication n'est apportée.

Les conclusions sur l'emploi de méthane ou de propane pour l'élaboration de FGM en faisant varier le ratio C/(Si+C) sont particulièrement intéressantes. L'utilisation de CH_4 n'a pas permis d'élaborer de matériau à gradient de fonction, les analyses de composition ne révélant pas de changement de quantité de silicium dans le dépôt alors que des couches de morphologie différentes sont observables. Au contraire, un matériau à gradient a été élaboré à partir de $SiCl_4/C_3H_8/H_2/Ar$: il est composé d'une première couche épaisse de carbone pyrolytique et d'une dernière couche de SiC. De plus, les vitesses de dépôt sont plus rapides à partir du propane. Ces différences entre propane et méthane semblent apparaitre dans les travaux de Yazdanfar *et al.*, même si la différence de vitesse semble moins marquée (102 µm/h avec C_3H_8 contre 101 µm/h avec CH_4) [Yazdanfar 2014]. Se basant sur une modélisation thermocinétique du dépôt de SiC dans le système $SiH_4/C_xH_y/H_2$ développée par Danielsson *et al.* [Danielsson 2013], Yazdanfar estime que les différences de vitesse observées entre les deux précurseurs carbonés s'expliquent

par des mécanismes différents en phase gazeuse: C_2H_2 est ici considéré comme le précurseur ultime de dépôt et la cinétique de formation de C_2H_2 à partir de C_3H_8 est plus rapide que celle à partir de CH_4.

Motoyama *et al.* ont comparé la croissance de dépôts de SiC en épitaxie à jet moléculaire à partir d'un même précurseur de silicium **$SiHCl_3$** et de deux précurseurs carbonés différents **C_2H_4** et **C_3H_8**. La température de substrat est comprise entre 800 et 1000°C et la température de l'enceinte est de 1000°C, permettant de pyrolyser les précurseurs avant qu'ils n'atteignent la zone de dépôt [Motoyama 1990]. Leur moyens d'élaboration est multi-instrumenté. Des analyses de la composition de la phase gazeuse par spectroscopie de masse, de structure cristalline du dépôt par diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (*Reflexion High Energy electron diffraction*, RHEED), ainsi que des analyses morphologiques de surface ont été effectuées. Pour les deux précurseurs carbonés, la croissance épitaxiale de SiC_β est possible dans l'ensemble de la gamme de température. Cependant, des transitions morphologiques apparaissent avec les changements de température, ainsi que lors du changement de précurseurs. Pour le système $SiHCl_3/C_2H_4$ à 1000°C, les dépôts ont une surface très lisse et régulière meme si la présence de trous triangulaires ou d'ilots submicroniques est observée, suivant l'orientation cristallographique du substrat. En revanche pour le système $SiHCl_3/C_3H_8$, la rugosité de surface augmente avec l'augmentation de température du substrat et les clichés de microscopie indiquent une augmentation de la quantité d'îlots. Des hypothèses expliquant la formation des trous et des îlots, suivant les conditions, sont proposées.
Yazdanfar *et al.* ont également comparé les systèmes $SiHCl_3/C_2H_4/HCl/H_2$ et $SiHCl_3/C_3H_8/HCl/H_2$: la vitesse de dépôt pour un rapport C/Si de 1 et la rugosité de surface pour un rapport C/Si de 0,9 sont plus importantes avec l'utilisation du propane.

A partir du précurseur chlorosilicié **SiH_2Cl_2**, Ohshita a comparé les dépôts obtenus à partir de deux précurseurs carbonés **C_3H_8** et **i-C_4H_{10}**, additionnés de HCl, dans un réacteur à paroi froide à P_{totale} = 3,33kPa et 900<T<1000°C [Ohshita 1990]. Comme étudié dans leurs précédents travaux, l'ajout de HCl permet d'éliminer l'excès de silicium libre présent dans le dépôt [Ohshita 1989]. L'utilisation d'**i-C_4H_{10}** conduit à des vitesses de dépôt plus élevées, des énergies d'activation plus faibles et une amélioration de la stœchiométrie du dépôt dès 900°C (rapport $Si/C_{at.}$ du dépôt égal à 1 contre 1,1 avec C_3H_8). Un film de SiC bien cristallisé, orienté <111> est obtenu.

Pour un même précurseur carboné, étude de l'influence du précurseur chlorosilicié

Ce type de comparaison est rare dans la littérature. Seuls les travaux de Yazdanfar *et al.* ont été identifiés et l'espèce SiH_2Cl_2 ne fait pas partie de leur étude. Les vitesses de dépôt obtenues à partir de mélanges **$SiHCl_3$+HCl**/C_3H_8, C_2H_4 ou CH_4/H_2 et **$SiCl_4$**/HCl/C_3H_8 ou C_2H_4 ou CH_4/H_2, sont comparées en conservant entre les essais les rapports Si/Cl égal à 4 et Si/C égal à 1.
Quel que soit le précurseur de carbone employé, les vitesses de dépôt les plus élevées sont obtenues à partir du mélange à base de $SiHCl_3$+HCl. Les différences de vitesses s'expliqueraient par le nombre d'étapes réactionnelles plus importantes à partir de $SiCl_4$ avant de former le précurseur effectif de dépôt, ¨$SiCl_2$.
En étudiant les températures d'élaboration des dépôts de SiC par LPCVD dans le tableau I.9, on constate que le système $SiH_2Cl_2/C_2H_2/H_2$ permet d'élaborer du carbure de silicium à des températures inférieures à 1000°C [Wang 2000] [Nagasawa 1993], alors que les autres précurseurs chlorosiliciés, particulièrement $SiCl_4$, nécessitent des températures bien supérieures.

Des éléments de discussion peuvent être identifiés dans la littérature sur le dépôt de silicium. L'influence du précurseur chlorosilicié sur la vitesse de dépôt de Si a été étudiée par Eversteyn [Eversteyn 1974]. Les courbes d'Arrhenius obtenues sont présentées en figure I.31.

Les différences de vitesse entre les précurseurs ont été justifiées par la quantité différente de chlore présente au sein des précurseurs. Ce phénomène s'expliquerait d'abord par l'attaque du dépôt de silicium par HCl formé via les réactions homogènes et hétérogènes. Il est également probable que la stabilité thermique des précurseurs, leur cinétique de décomposition, ainsi que la longueur du chemin réactionnel pour obtenir les précurseurs effectifs de dépôt, aient une influence sur les cinétiques de dépôt.

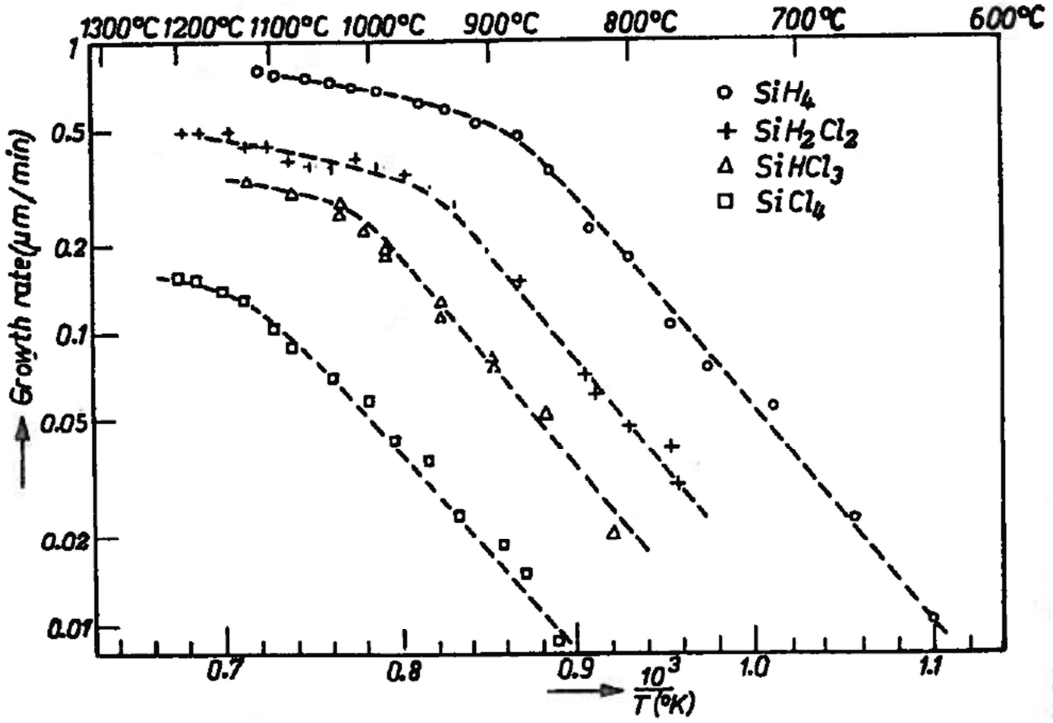


Figure I.31 – Evolution des cinétiques de dépôt en fonction de la température, présentées sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius à P_{atm} et les quantités de précurseurs chlorosiliciliciés sont de 0.1 mol % dans H_2 [Eversteyn 1974].

Conclusion et limites

L'infiltration d'une préforme fibreuse est possible à partir de ces systèmes chimiques bi-sourcés $SiH_xCl_y/C_vH_w/(H_2,Ar,N_2)$ comme le montre les travaux de Sugiyama en utilisant un procédé de CVD pulsée [Sugiyama 1996], mais l'étude de l'élaboration de CMC à partir de ces systèmes se limite à cette publication.

L'étude comparative de différents systèmes chimiques chlorés bi-sourcés met en évidence des caractéristiques des dépôts de SiC similaires à celles obtenues avec le système industriel de référence. Les cinétiques de dépôts de SiC varient toutefois en fonction des précurseurs de carbone et de silicium utilisés. De plus, l'étude des différents précurseurs de carbone pour un même précurseur de silicium a montré que la composition du dépôt est influencée par la nature du précurseur indépendamment de la conservation du rapport Si/C des gaz introduits. On peut supposer un comportement similaire avec le changement de précurseurs de silicium. Même si elle n'est pas clairement prouvée par une analyse de la composition de la phase gazeuse dans les travaux de Yazdarfar *et al.*, le contrôle des cinétiques de dépôt de SiC semble être modulé par la

réactivité des précurseurs qu'ils soient de carbone ou de silicium. La composition de la phase gazeuse doit être étudiée de façon plus approfondie pour apporter des éléments de compréhension.

Une synthèse du tableau I.9 semble dégager des utilisations particulières pour les différents systèmes gazeux. D'un côté, des vitesses de dépôt très élevées sont attendues avec l'usage de systèmes chimiques très réactifs, tels que SiH_2Cl_2 et l'acétylène. Ils sont utilisables à basse température et sont privilégiés pour l'élaboration de dépôts polycristallins de SiC pour les MEMS [Wijesundara 2011]. D'un autre côté, quand SiC est utilisé pour ses propriétés semi-conductrices dans le domaine de la microélectronique, une croissance épitaxiale est nécessaire. Des précurseurs moins réactifs, meme à très haute température, tels que $SiCl_4$ et CH_4 sont alors employés.

IV. Conclusion

La majorité des travaux identifiés dans cet état de l'art se consacre à la croissance épitaxiale de SiC dans des conditions très éloignées des conditions habituelles de CVI. Peu de publications sont consacrées à la problématique de l'infiltration et la grande majorité d'entre elles montre l'utilisation du système MTS/H_2. Différentes études mettent en avant les limites de ce système de référence.

Par l'analyse des études CVD effectuées à partir d'autres précurseurs gazeux, réétudions la pertinence du système MTS/H_2 et essayons de faire une synthèse de l'influence du précurseur initial sur le dépôt de SiC.

1. Comparaison des différents systèmes

i. Avec ou sans chlore ?

De nombreux travaux comparent les systèmes Si-C-H-Cl et Si-C-H.

La facilité de mise en œuvre des précurseurs pourrait être un premier critère de sélection. L'absence de chlore dans le système gazeux limite les risques liés à la manipulation d'espèces gazeuses toxiques et corrosives comme HCl. Les chimies sans chlore ne sont pour autant toutes sans danger. Par exemple, SiH_4 est une espèce pyrophorique.

Pour les deux systèmes, des dépôts stœchiométriques appliqués à la CVI ont été décrits. Cependant, en comparant les tableaux I.5 (système Si-H-C), I.6 (système Si-H-C-Cl mono-sourcé) et I.9 (système Si-H-C-Cl bi-sourcé), les vitesses de dépôt et les domaines [P-T-composition de la phase gazeuse] permettant d'élaborer SiC pur sont très variables. **Les vitesses de dépôt obtenues à partir des systèmes sans chlore semblent se limiter à des vitesses extrêmement faibles, au maximum de l'ordre du µm/h, alors qu'une gamme de vitesse beaucoup plus étendue allant du µm/h à plusieurs centaines de µm/h est obtenue avec des systèmes chlorés.** Cette large gamme de vitesse est un premier avantage.

La comparaison des phases solides à l'équilibre thermodynamique pour les deux systèmes dans des conditions classiques de CVI (figure I.12 et I.14) montre la supériorité du système chloré. Le silicium libre à l'état solide n'est pas présent dans le domaine étudié, le chlore captant le silicium

dans le système gazeux en créant des espèces chlorosiliciées stables, ce qui va limiter la nucléation en phase homogène du silicium souvent reportée pour le système Si-H-C. Les auteurs s'accordent sur les bénéfices obtenus par la présence de chlore : des vitesses de dépôt plus élevées sont obtenues sans altération du dépôt en termes de morphologie, pureté et propriétés électroniques. Cela confère également une certaine souplesse au procédé qui autorise une gamme de composition de la phase gazeuse plus étendue pour déposer SiC pur.
Enfin, la présence d'éléments chlorés, notamment par la formation ou l'ajout de HCl, permet à basse température de limiter la formation d'une phase de silicium libre dans le dépôt [Papasouliotis 1999].

Ces éléments nous amènent à nous concentrer sur le système Si-H-Cl-C. Le MTS reste un bon candidat.

ii. Mono ou bi-sourcé ?

Comme présenté dans le tableau 6, différentes espèces mono-sourcées (MTS, ETS) peuvent conduire à l'élaboration par CVI d'une matrice de SiC alors qu'une seule étude à partir d'un système bi-sourcé a été identifiée.

L'emploi de MTS semble à l'origine essentiellement fondé sur des notions thermodynamiques. Comme montré dans l'étude du système MTS/H_2, de nombreuses contraintes liées à la cinétique de décomposition de MTS apparaissent avec l'usage de ce précurseur tels que :

- Les compositions de dépôt qui changent dans les différentes zones du réacteur. Les co-dépôts de SiC-Si apparaissent dès lors que la décomposition du précurseur commence, la phase gazeuse n'étant pas pour autant à l'équilibre thermodynamique.
- Les cinétiques de dépôt changent le long du réacteur.
- En CVI, les vitesses de dépôt sont supérieures aux vitesses de diffusion des espèces à l'intérieur des pores

Ces limitations peuvent etre en partie contournées pour la densification de préforme fibreuse :

- Les co-dépôts de SiC et silicium sont favorisés par les temps de séjour faibles et les faibles températures, des conditions également favorables à d'importants changement de vitesses de dépôt. Papasouliotis et Sotirchos ont montré que les gradients de composition peuvent être limités par l'injection de HCl (figure I.24.b). Comme montré dans les travaux de Hüttinger [Zhang 2001 I] [Zhang 2001 II], ces phénomènes peuvent être limités par l'augmentation du rapport S/V. Cela peut se traduire par l'installation, en amont de la zone de dépôt, d'une longue zone de préchauffage, avec un rapport S/V important comme décrit dans les travaux de Drieux [Drieux 2013]. Ce système permet d'intégralement décomposer le précurseur initial, de consommer les espèces siliciées les plus réactives et de ne laisser en phase gazeuse que des espèces chlorosiliciées thermodynamiquement plus stables, telles que $SiCl_4$ et $SiHCl_3$.
- Des cycles d'usinage/infiltration sont nécessaires pour écrouter et déboucher les pores obstrués prématurément et ainsi contourner le problème des vitesses de dépôt plus élevées en surface qu'à cœur de préforme.

Interrogeons-nous maintenant sur les améliorations potentielles des systèmes bi-sourcés. Pour le système Si-H-Cl-C, des comparaisons intéressantes entre systèmes mono et bi-sourcés ont été effectuées dans des conditions favorables à la croissance épitaxiale du carbure de silicium.

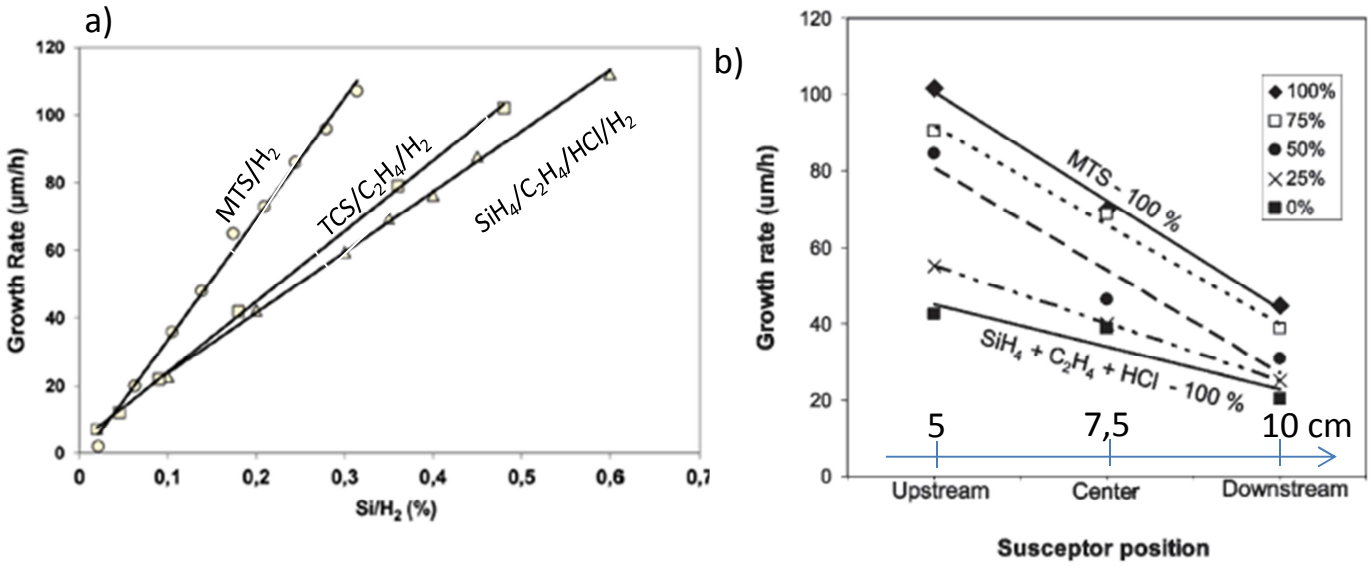


Figure I.32 – a) tirés de [Pedersen 2012] vitesses de dépôt en fonction du rapport Si/H2 initial pour différents systèmes chimiques : MTS/H_2 1600°C P=10kPa ; TCS/C_2H_4/H_2 T=1600°C P=13,3kPa ; SiH_4/C_2H_4/HCl/H_2 T=1600 P=13,3kPa
b) Vitesses de dépôt obtenues à T=1600°C et P=10kPa pour différentes compositions de mélange MTS/SiH_4/C_2H_4/HCl/H_2 : on injecte de 0 à 100% de MTS tout en conservant entre les essais des rapports Si/H_2 égal à 0,39 C/Si_{gaz} égal à 1 et Cl/Si égal à 3 ; les positions sont données avec l'entrée du suscepteur comme origine[Leone 2010]

Dans la figure I.32.a), le système chimique de référence est comparé à deux systèmes bi-sourcés [Pedersen 2012]. Une pente élevée indique un rendement de dépôt plus important et une sensibilité importante de la vitesse au changement de composition de la phase gazeuse injectée. Les systèmes bi-sourcés ayant des pentes plus faibles, les vitesses de dépôt sont moins sensibles à la composition du mélange de base. Cette souplesse semble se confirmer par l'étude des vitesses de dépôt en différents points d'un réacteur présentée en figure I.32.b. De l'entrée à la sortie du réacteur, la diminution de vitesse reflète des effets d'appauvrissement de la phase gazeuse. D'importants gradients de vitesses sont visibles avec l'utilisation de MTS, alors qu'ils sont plus faibles avec l'utilisation du système bi-sourcé. Ainsi, l'utilisation d'un système bi-sourcé pourrait être bénéfique à l'homogénéisation des vitesses de dépôt de SiC en différents points d'un réacteur.
De plus, pour les mêmes conditions de température et de pression totale, les vitesses de dépôt avec SiH_2Cl_2 sont supérieures à celles obtenues avec $SiCl_4$. Les vitesses de dépôt avec l'emploi de C_3H_8 sont par ailleurs supérieures à celles obtenues avec CH_4 : **il y a donc une influence du précurseur employé sur la vitesse de dépôt**. D'après les études de modélisation de la composition de la phase gazeuse [Leone 2012], **la stabilité thermique du précurseur et les différents mécanismes réactionnels aboutissant à la formation des précurseurs effectifs de dépôts de SiC seraient à l'origine de cette influence**.

L'utilisation d'un système mono-sourcé fixe le ratio C/Si_{gaz} du mélange gazeux injecté. Bien que ce ratio soit constant et égal à celui du carbure de silicium avec MTS, son utilisation n'aboutit pas nécessairement à des dépôts de SiC pur, notamment à basse température. **Il est envisageable de compenser l'excès de silicium ou de carbone présent dans le dépôt en contrôlant le rapport C/Si_{gaz} de la phase gazeuse, par l'introduction de précurseurs de carbone et de silicium distincts via la voie bi-sourcée.** C'est la démarche qui a été employée avec succès pour

l'élaboration des matériaux à gradient de propriétés [Sasaki 1989] [Uemura 1990] [Jung 1997] [Kim 2002].

Ainsi, comme identifié dans la littérature pour la croissance épitaxiale de SiC ou l'élaboration de matériaux à gradient de fonctionnalité, l'utilisation du système bi-sourcé chlorosilicié pourrait apporter, par le choix de précurseurs adéquats et le contrôle du ratio Si/C dans le mélange gazeux, deux nouveaux paramètres de contrôle du procédé afin de mieux maitriser la vitesse et la composition du dépôt. Au cours de notre étude, il sera intéressant de vérifier si cela permet de repousser certaines limites de la voie mono-sourcée dans des conditions classiques de CVI.

iii. Proposition d'un système

Le choix d'un nouveau système se porte donc sur un **système chloré bi-sourcé.** Les différentes espèces siliciées et carbonées disponibles commercialement laissent une grande variété de possibilité. Le choix final se fait sur la base des températures minimum de dépôt de SiC observés dans les différents tableaux de synthèse. Cela ne garantit pas un choix optimal pour l'infiltration mais les résultats obtenus devraient être représentatifs de ces systèmes chimiques particuliers.

Le choix de l'espèce chlorosiliciée est limité**.** SiH_3Cl ne semble pas pertinent car il n'est pas facilement disponible commercialement et semble trop réactif (figure I.31). SiH_2Cl_2, espèce gazeuse dans des conditions normales de pression et température, n'a été que peu étudié pour le dépôt de SiC ce qui en fait une espèce scientifiquement intéressante. Cependant, sa très forte réactivité et son cout élevé limite son utilisation. Le **tétrachlorosilane $SiCl_4$** pourrait être un candidat intéressant, espèce liquide dans des conditions standards et relativement peu cher. Cependant, les cas d'obtention de dépôts de SiC à des températures de l'ordre de 1000°C sont rares [Sugiyama 1996] [Yang 2009], son usage semble donc réservé à de plus hautes températures d'élaboration. Il sera malgré tout ponctuellement évalué. Le **trichlorosilane $SiHCl_3$** est une espèce également liquide avec une forte tension de vapeur saturante, relativement bon marché et à la réactivité vraisemblablement intermédiaire entre $SiCl_4$ et SiH_2Cl_2 (figure I.31), ce qui guide naturellement notre choix vers ce précurseur.

Les espèces carbonées sont bien plus nombreuses. Le choix s'est porté dans un premier temps sur le **propane C_3H_8**, une espèce suffisamment réactive à 1000°C, dont la chimie homogène et hétérogène est bien connue pour le dépôt de pyrocarbone dans des conditions d'élaboration similaires aux notres [Lavenac 2000] [Feron 1999] [Lepoche 2003] [Descamps 1999]. Afin d'évaluer l'influence du précurseur sur la cinétique et la composition des dépôts, cinq autres espèces carbonées seront étudiées dont l'**acétylène C_2H_2, l'éthylène C_2H_4, le propylène C_3H_6, l'éthane C_2H_6 et le méthane CH_4**.

2. Justification des objectifs de l'étude

Avec pour objectif l'élaboration des composites C/SiC ou SiC/SiC, le LCTS s'est engagé depuis sa création à comprendre les mécanismes de formation du SiC par CVD et CVI, dans le but final de pouvoir optimiser les procédés industriels de fabrication des composites par voie gazeuse. Des approches à la fois expérimentale [Christin 1979] [Prébende 1989] [Loumagne 1995] [Lespiaux 1995] [Placide 2007] [Delettrez 2008] et théorique [Vignoles 1993] [Fédou 1992] [Josiek 1995] [Descamps 1999] ont été menées au laboratoire. Ces études sont basées sur l'utilisation de CH_3SiCl_3, le précurseur utilisé industriellement pour la production de CMC. L'objectif était d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes chimiques homogènes et hétérogènes propres à ce précurseur. La synthèse sur CH_3SiCl_3 proposée dans ce chapitre décrit une espèce particulièrement complexe, thermodynamiquement instable et dont la cinétique de décomposition est dépendante de la pression. Les précurseurs ultimes de dépôt sont différents suivant le temps de séjour. Les liens entre composition de la phase gazeuse et composition du solide ne sont pas parfaitement compris.

De prime abord, l'idée de lancer une étude supplémentaire sur le dépôt de SiC peut surprendre. En réalité**,** l'état de l'art montre que les essais d'infiltration à partir de systèmes chimiques autres que CH_3SiCl_3/H_2 en I-CVI sont rares et peu détaillés. **La question posée ici concerne l'intérêt d'employer les systèmes bi-sourcé $SiH_xCl_{4-x}/C_yH_z/H_2$ dans le procédé CVI utilisé pour l'élaboration des matrices SiC des Composites à Matrice Céramique**. Si aucune publication n'a été trouvée sur le système $SiH_xCl_{4-x}/C_yH_z/H_2$ pour une telle application, l'étude bibliographique en CVD ne montre pas de façon évidente de contre-indication quant à l'utilisation d'un système chimique bi-sourcé en CVI. Il ne semble pas y avoir eu de réelle volonté de le faire jusqu'à maintenant ce qui représente le premier intérêt et l'originalité de notre travail.
La seconde motivation de notre travail concerne l'amélioration des rendements de dépôts de SiC à partir de CH_3SiCl_3/H_2 par le recyclage des effluents de réacteurs de CVI de SiC. En effet, le précurseur $SiHCl_3$ proposé dans cette étude est un produit de réaction stable, retrouvé en quantité significative en sortie des réacteurs à partir de CH_3SiCl_3 [Lomonaco 2014], qui constituerait une source de silicium potentiellement réutilisable en tant que précurseur. $SiHCl_3$ pourrait également être synthétisé par hydrogénisation catalytique à partir de $SiCl_4$, autre produit de réaction stable récupérable en sortie de réacteur CVI de SiC. Ainsi le procédé pourrait se dérouler en système quasi-fermé.
En reprenant les limitations du système CH_3SiCl_3/H_2 et ayant étudié les bénéfices des systèmes bi-sourcés dans l'état de l'art précédent, les attentes de l'étude apparaissent clairement. **La variation du ratio de carbone et de silicium C/Si_{gaz} introduit** doit permettre un meilleur contrôle de la composition du dépôt. **Le choix des précurseurs initiaux** devrait avoir une influence sur les vitesses de dépôt. L'objectif est de rendre compte précisément de ces évolutions en CVD puis en CVI de façon à **expliquer le lien entre la vitesse, la composition du dépôt et la composition de la phase gazeuse dans le procédé CVI de SiC.**

Pour répondre aux objectifs fixés, nous allons mener des études à partir du système précurseur $SiH_xCl_{4-x}/C_yH_z/H_2$ dans des conditions classiques de CVD/CVI dans le même réacteur que celui utilisé par Loumagne [Loumagne 1995] et Josiek [Josiek 1995]. Une approche multi-expérimentale et numérique sera menée. Le chapitre II décrit cette approche, les méthodes développées, les conditions expérimentales étudiées et les modèles numériques constitués.

Chapitre II

Présentation du réacteur, des paramètres opératoires et du modèle thermocinétique de la phase gazeuse

I. Le réacteur LP-CVD/I-CVI multi-instrumenté 74

II. Les paramètres opératoires 76

1. Température, T 76
2. Pression totale, P_{totale} 78
3. Débits, Q_i et Q_{total} 78
4. Temps de séjour, t_s 78
5. Les précurseurs 79
6. Les substrats 80

III. Mesures de vitesse de dépot *in situ* en CVD 83

IV. Analyse du solide 84

1. Epaisseur de dépôt et morphologie 84
2. Composition et structure 87

V. Analyse expérimentale de la phase gazeuse 90

1. Couplage du réacteur de CVD au spectromètre IRTF 91
2. Conditions d'acquisition des spectres 92
3. Etude qualitative : identification des espèces sur les spectres IR 93
4. Méthode quantitative & courbes d'étalonnage 96
5. Analyse IRTF des solides déposés dans les parties froides du réacteur 98

VI. Calculs thermocinétiques de la phase gazeuse 98

1. Base de données thermodynamiques 100
2. Bases de données cinétiques 101
3. Modèle 0D 104
4. Modèle 0D plugflow 104

VII. Conclusion 106

I. Le réacteur LP-CVD/I-CVI multi-instrumenté

Le réacteur CVD présenté en figure II.1 a déjà été utilisé pour la réalisation de nombreux travaux sur le propane [Le Poche 2003] [Lavenac 2000] [Feron 1998] et sur le système CH_3SiCl_3/H_2 [Loumagne 1995] [Josieck 1995]. Il est employé dans la présente étude dans des conditions de basse pression <12kPa et hautes températures (600<T<1100°C) tant pour les expériences de CVD sur substrat plan présentés, dans les chapitres III, IV et V, que pour les essais d'infiltration dans le chapitre V.

Cette installation est de type LPCVD à parois chaudes. Elle se compose d'une enceinte en acier inoxydable contenant un système de chauffage et un tube en verre de silice, disposé verticalement en son centre. Au cours de l'expérience, l'enceinte métallique refroidie par un circuit d'eau est parcourue par un flux d'hydrogène pur. Le tube de silice (longueur : 700mm ; diamètre interne : 35mm) constitue le réacteur à proprement parler. Les parois internes du tube sont revêtues d'une couche de graphite expansé (PAPYEX, MERSEN, France).
Les parois du tube sont chauffées dans sa partie centrale par un système d'induction radiofréquence placé à l'extérieur du tube. Le dispositif de chauffage comprend un suscepteur annulaire en graphite de 130mm de long, entouré d'une bobine inductrice, parcourue par un flux d'eau et alimentée par un générateur haute fréquence.
En fonctionnement, la pression est régulée à la fois à l'intérieur du tube réacteur et à l'extérieur (c-à-d à l'intérieur de l'enceinte), au moyen d'une vanne papillon motorisée pilotée par un capteur de pression. Cette précaution permet d'éviter une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du tube, qui pourrait générer des contraintes et le fragiliser. L'évacuation des gaz et la dépression dans le réacteur sont obtenues grâce à une pompe à palettes située en aval du réacteur.
L'alimentation en gaz précurseurs se fait par la partie haute du réacteur, les gaz circulant du haut vers le bas. Des pièges cryogéniques refroidis à l'azote liquide, intercalés entre le réacteur et la pompe, permettent de retenir les produits gazeux par condensation.

Le réacteur peut être couplé, séparément ou simultanément, à :

- une microbalance Setaram TGA92 qui permet de suivre l'évolution *in situ* de la prise de masse en fonction du temps avec une précision de l'ordre de quelques µg. Son utilisation et les procédures de contrôle associées sont présentées plus loin dans ce chapitre.
- Une cellule d'analyse de gaz positionnée équipée de fenetre en ZnSe à la sortie du réacteur et traversée par le faisceau d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) Thermoscientific IS50. L'analyse est réalisée en configuration *ex situ* au moyen d'un détecteur IR de type MCT-A et d'une cellule de gaz délocalisée à l'extérieur du spectromètre. La mise en service et les procédures de contrôle associées sont présentées dans le chapitre IV.

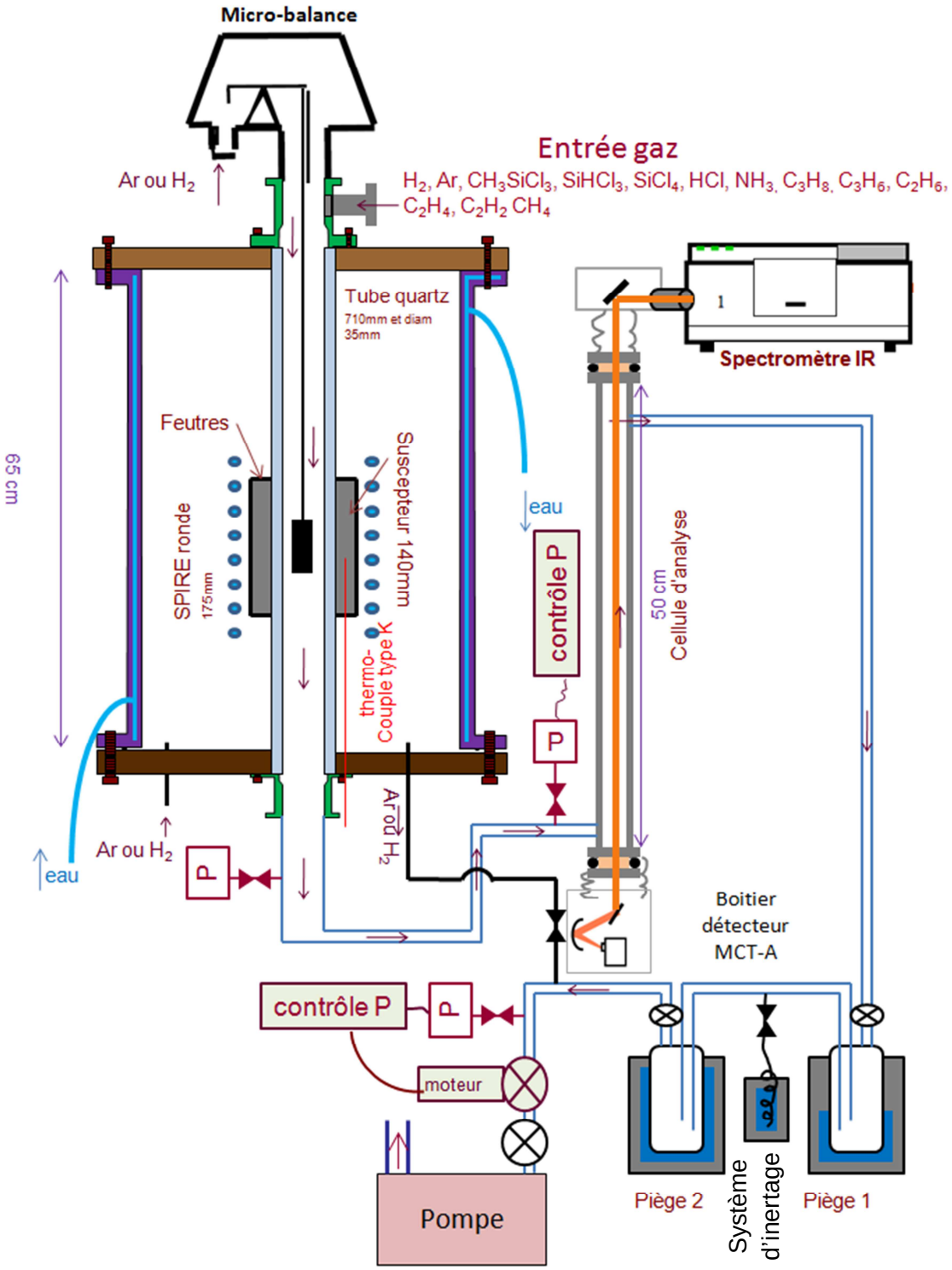


Figure II.1 – Schéma du réacteur d'élaboration et des appareils couplés.

A la différence des travaux antérieurs, quelques modifications ont été réalisées dont :

- **l'installation d'un système d'inertage du réacteur par aspiration d'azote liquide lors de la mise à pression atmosphérique du réacteur. L'inertage du réacteur avant son ouverture permet de limiter l'exposition à l'air des espèces réactives recondensées en sortie de réacteur.**
- **La création d'un système d'alignement de la colonne d'analyse et de la cellule du détecteur afin de maximiser le signal perçu par le détecteur**
- **la réorganisation du système afin d'utiliser simultanément la microbalance et le spectroscope IRTF.**

II. Les paramètres opératoires

1. Température, T

La température du sucepteur en graphite est régulée par un système composé d'un régulateur PID (Eurotherm) asservi par un thermocouple de type K (chromel-alumel). L'extrémité du thermocouple est positionnée dans la paroi du sucepteur.

La température du sucepteur en graphite peut être significativement différente de celle de la paroi du réacteur en PAPYEX, du substrat et des gaz entourant celui-ci. En effet, le transport de chaleur s'établit entre le sucepteur chauffé par induction, la paroi du réacteur, les gaz et le substrat à la fois par conduction et par rayonnement. Plus précisément, la chaleur est transportée à la fois par conduction et convection forcée dans le milieu gazeux (les gaz absorbent très peu de chaleur par rayonnement) et par rayonnement entre les parois internes du tube réacteur et la surface du substrat.

Différentes études numériques et expérimentales ont été menées sur ce réacteur pour essayer de déterminer la distribution de température [Reuge 2002] [Le Poche 2003] [Alotta 2008].
La température du sucepteur est supérieure à celle de la surface du substrat. Cette dernière est mesurée au sein d'un plot en graphite identique aux substrats placé à l'extrémité d'un thermocouple, selon une méthode décrite par Le Poche [Le Poche 2003].
La température du gaz est systématiquement plus faible que celles des parois du réacteur et même du substrat qui est, lui, chauffé par rayonnement. La température du gaz dépend de la température des parois du réacteur, la pression totale, la vitesse des gaz et, le plus délicat à déterminer, sa composition. Dans le cas du dihydrogène pur, dont la conductivité thermique est particulièrement élevée, Alotta montre l'existence d'un gradient de température de près de 30°C entre la température du gaz au centre du réacteur et la paroi à P_{totale}=5kPa et Q_{total} = Q_{H2} = 360 sccm [Alotta 2008]. En outre, le mélange gazeux réactif se compose aussi de précurseurs qui vont se décomposer avec la température en modifiant significativement la conductivité thermique du mélange. Cette composition reste un paramètre très délicat à déterminer alors qu'il est primordial pour la détermination numérique de la température du gaz. Ainsi, dans le cas de mélange de propane/hydrogène en proportion égale (sans possible décomposition du propane), Reuge établit que la température maximale du gaz est 200°C plus faible que la paroi du réacteur et que ce maximum est atteint 10cm en aval de la zone

chaude mesurée à l'aide d'un thermocouple sous H_2 pur. De plus, cet écart de température est d'autant plus important que le débit de gaz est élevé.
Reuge conclut qu'à P_{totale}=2kPa, $t_{séjour}$=0,07s avec du dihydrogène pur, des conditions voisines de celles étudiées dans le présent travail, les températures du substrat, de la paroi du réacteur et du mélange gazeux sont à peu près équivalentes (l'écart de température entre le substrat et le gaz est d'environ de 20°C). Ainsi pour la suite de ce travail, faute de connaitre la composition exacte des gaz en zone chaude, les trois températures seront considérées comme globalement identiques.

Nous avons mesuré la température du substrat en translatant l'ensemble thermocouple/pion de graphite le long de l'axe vertical du réacteur à température de sucepteur constante. Le résultat est illustré en figure II.2.

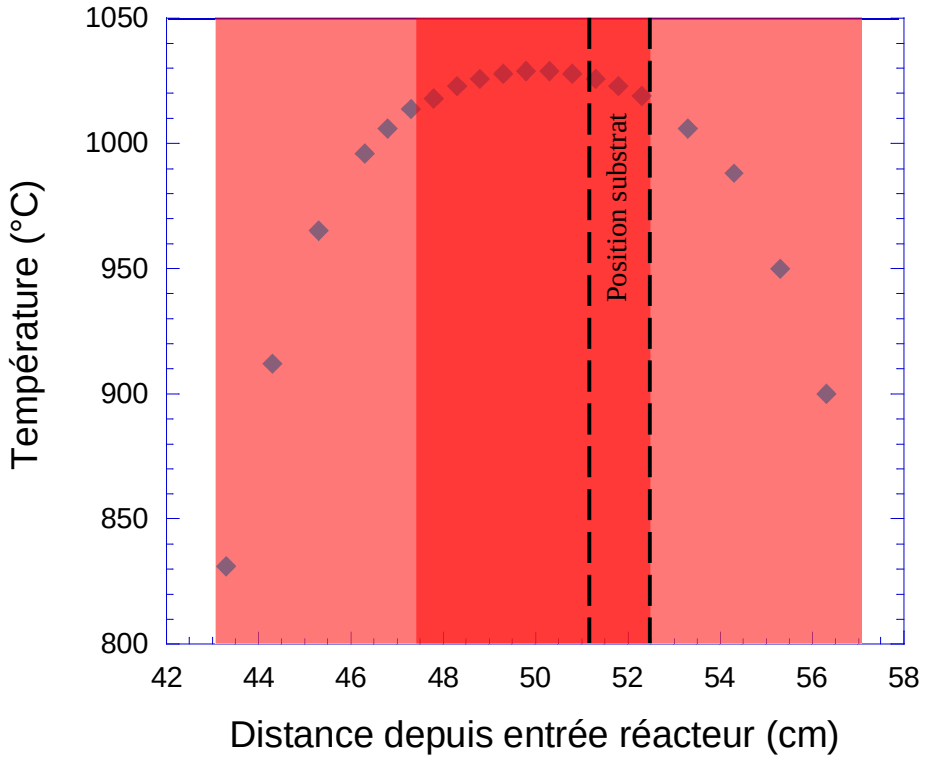


Figure II.2 – Exemple de profil thermique (température prise par le substrat en fonction de sa position) obtenu à $T_{consigne}$ =1100°C et P_{totale}=5kPa, avec Q_{H2}=250sccm. La zone en rouge soutenu correspond à la zone chaude quasi-isotherme, la zone en rouge clair correspond à la définition de la zone réactionnelle décrite ultérieurement.

Ce type de profil, répété à différentes températures de consigne permet de **déterminer une zone chaude quasi-isotherme d'environ 5cm**, avec un écart maximal de 10°C par rapport à la température maximale de substrat mesurée. Un écart d'environ 75°C est mesuré entre la température du sucepteur et celle du substrat positionné au centre de la zone chaude.

Au contrôle régulier de la température, après chaque changement de tube notamment, s'ajoute une vérification de la stabilité des conditions générales de dépôt par le suivi systématique des vitesses de dépôt pour une condition de référence (T = 1000°C, P_{totale} = 2 kPa et Q_{H2} = 200 sccm, Q_{SiHCl3} = 20 sccm et Q_{C3H8} = 20 sccm).

Les températures présentées dans ce mémoire, tant pour la partie expérimentale que pour les études numériques de la phase gazeuse, correspondent à la valeur mesurée ou attendue au niveau du substrat placé dans la zone chaude. Celle-ci est comprise entre 600 et 1100°C.

2. Pression totale, P_{totale}

Comme représenté en figure II.1, la mesure de pression totale s'effectue après les pièges cryogéniques via un capteur de pression thermo-régulé MKS Baratron 127, fonctionnant entre 0 et 13,3kPa avec une précision de la valeur lue à +/-0,12%. Le capteur a été positionné à cet endroit de façon à le protéger des gaz corrosifs. Le capteur de pression a été vérifié périodiquement par comparaison avec un capteur de pression neuf similaire. Un contrôle systématique indirecte a été effectué par comparaison au spectre IRTF du mélange gazeux de référence à P_{totale} = 2 kPa.

A cause des pertes de charge dues au piégeage des espèces gazeuses (hormis H_2), la pression mesurée par le capteur pourrait être légèrement différente de celle de la zone de dépôt. La différence mesurée ponctuellement entre les deux positions à l'aide d'un second capteur n'est pas significative (le flux de H_2 permet l'équilibrage des pressions) et l'on considérera la valeur mesurée comme identique à la pression totale au sein du réacteur.

La gamme de pression étudiée dans ce travail est comprise entre 1 et 12kPa.

3. Débits, Q_i et Q_{total}

Les régulateurs de débit massique Brooks SLA5800 à effet thermique ont été utilisés pour réaliser les mélanges des différents précurseurs gazeux. Ces débitmètres fonctionnent avec une précision de +/-0,2% entre 0 et 20% de l'échelle puis +/-1% entre 20 et 100% de l'échelle. Ils ont fait l'objet d'une vérification périodique à l'aide d'un volumètre et d'un contrôle systématique en comparant les spectres IR obtenus lors de l'analyse d'un mélange gazeux de référence (Q_{H2}=200sccm, Q_{SiHCl3}=20sccm et Q_{C3H8}=20sccm).

La gamme de débit total étudiée dans ce travail est comprise entre 50 et 800 sccm.

4. Temps de séjour, t_s

Le temps de séjour, t_s, est une grandeur moyenne censée représenter la durée de passage du mélange gazeux dans la zone réactionnelle. C'est un paramètre qui va jouer sur l'avancement des réactions en phase homogène. La définition de cette zone réactionnelle peut être différente de la zone chaude quasi-istoherme. En effet, si la température est suffisante, le mélange gazeux introduit peut

commencer à se décomposer en amont de la zone chaude isotherme, où la température est bien inférieure.
C'est un paramètre qui est défini dans le milieu libre au-dessus d'un substrat non poreux. A l'intérieur d'un milieu poreux tel qu'une préforme fibreuse utilisée en CVI, cette définition du temps de séjour n'est plus valable et ce paramètre devient difficilement accessible [Delhaes 2002].

Le temps de séjour des gaz dans la zone chaude change avec le débit total des gaz Q_{tot} mais aussi avec la pression P et la température T selon la loi suivante :

$$t_s = \frac{V_r}{Q_{tot}} = \frac{V_r}{Q^\circ * \frac{T}{T^\circ} * \frac{P^\circ}{P}}$$

Où V_r est le volume réactionnel, Q_{tot} le débit volumique du mélange précurseur en zone chaude si il ne subissait pas de décomposition, Q° le débit volumique du précurseur dans les conditions ambiantes de température et pression (P° = 101300 Pa et T° = 298 K), T la température des gaz chauds (K) et P la pression du mélange gazeux dans le réacteur (Pa).

La délimitation du volume réactionnel est arbitraire : elle correspond approximativement au domaine où un dépôt peut se former sur les parois du réacteur. Dans cette étude, cela correspond à une zone non-isotherme d'une longueur de 10 cm, soit un volume de 96 cm^3.

A pression et température fixées, la gamme de temps de séjour étudiée est limitée par le fonctionnement des débitmètres, et reste comprise entre 0,05 s et 1 s.
Ponctuellement, un autre réacteur, similaire au précédent mais d'un diamètre intérieur de 100 mm a été utilisé de façon à atteindre des temps de séjour de l'ordre de 5 s.

5. Les précurseurs

Différents précurseurs gazeux ou liquides ont été utilisés au cours de ce travail. Le tableau II.1 en regroupe la liste.

Tableau II.1 – Liste des précurseurs utilisés et références commerciales

Précurseurs	**référence**	**Chapitre où le précurseur est étudié**
$SiHCl_{3\,(L)}$	Sigma Aldrich 17552 (99%)	III, IV, V
$SiCl_{4\,(L)}$	Sigma Aldrich 215120 (99%)	V
$CH_3SiCl_{3\,(L)}$	Sigma Aldrich 440299 (≥97%)	III, IV, V
HCl	Air Liquide N47	III, IV
H_2	Air Liquide AlphaGaz 2	III, IV, V
C_3H_8	Air Liquide N25	III, IV, V
C_3H_6	Air Liquide N25	V
C_2H_6	Air Liquide N45	V
C_2H_4	Air Liquide N25	V
C_2H_2	Air Liquide AAS27 N27	V
CH_4	Air Liquide N35	V

Les précurseurs chlorosiliciés sont liquides dans les conditions standards. Ils sont stockés dans des cuves en inox à leur pression d'équilibre (P_{eq} =670 Pa à 20°C pour le trichlorosilane par exemple) et évaporé à l'état pur avant de traverser le débitmètre massique et d'être dilué dans le dihydrogène.
$SiHCl_3$ a la particularité d'être une espèce pyrophorique de catégorie I, qui réagit violement au contact de l'air et de l'eau. Le remplissage de la cuve de stockage de TCS et les expériences réalisées ont fait l'objet d'une analyse préliminaire de risque et le développement d'un protocole de transfert de la bouteille commerciale vers la cuve de stockage à l'abri de l'air.
Les précurseurs carbonés sont gazeux dans les conditions standards et peuvent être directement injectés à partir de bouteilles sous pressions vers le réacteur via des détendeurs et les débitmètres massiques.

La composition du mélange gazeux injecté dans le réacteur sera décrite par le ratio atomique de carbone et silicium gazeux C/Si_{gaz} et par les rapports de débit $\alpha = Q(H_2)/Q(SiHCl_3)$, $\beta = Q(SiHCl_3)/Q(C_3H_8)$ et $\gamma = \alpha*\beta = Q(H_2)/ Q(C_3H_8)$.

Le contrôle de la pureté des précurseurs dans le temps a été effectué systématiquement par analyse IRTF, en comparant le spectre obtenu au spectre IR du mélange de référence.

6. Les substrats

L'essentiel des dépôts a été réalisé sur substrats massifs de graphite. Plus ponctuellement des expériences de CVI ont été réalisées en utilisant des substrats poreux modèles ou fibreux. Le tableau II.2 regroupe la liste des différents types de substrats utilisés au cours de ce travail.

Tableau II.2 – Liste des différents types de substrat utilisés dans ce travail

Type	Nature du substrat	Type de dépôt	Type d'étude
Pion cylindrique poli 10x10	Graphite (MERSEN 2318PT)	CVD	Analyse des cinétiques (chapitre III et V) et analyse de la phase gazeuse (chapitre IV et V)
Cylindre poreux de 30x10 composé de canaux rectangulaires (nid d'abeilles)	Mullite	CVD	Influence du facteur S/V (chapitre IV)
Outillage de 20x20 usiné de 3 gorges (50,110 et 300µm)	Graphite	CVI	Infiltration de pores de géométrie contrôlée (chapitre V)
Préformes Fibreuses consolidées de 20x20	Fibres SiC + interphase PyC+ couche SiC CVI de consolidation + couche PyC	CVI	Infiltration de préformes industrielles (chapitre V)

Détaillons les substrats utilisés lors des expériences d'infiltration. Dans un premier temps, les milieux poreux que nous souhaitons utiliser doivent posséder une structure simple et régulière, dont les paramètres structuraux sont connus ou peuvent être déterminés aisément. Les substrats de ce type sont appelés milieux poreux modèles.
En vue d'approcher les conditions de réaction à l'intérieur d'une préforme fibreuse, des substrats poreux de géométrie contrôlée, dit « pore modèle », ont été partiellement infiltrés. Ce type d'étude a déjà été réalisé par Dupel [Dupel 1993] pour les dépôts de pyrocarbone, Fédou [Fédou 1992] et Lespiaux [Lespiaux 1992] pour les dépôts de SiC à partir du système CH_3SiCl_3/H_2.

Les substrats sont composés de deux parallélépipèdes de graphite de 20x20mm (figure II.3). Ces deux parallélépipèdes sont assemblés par deux vis de carbone. L'un des deux parallélépipèdes présente trois canaux usinés de 2mm de large et de trois profondeurs différentes 50, 110 et 300 µm. Une fois les deux parallélépipèdes assemblés, on obtient trois canaux parallèles analogues à des fentes. La hauteur variable des fentes reste très inférieure à leur longueur. Ces ouvertures représentent approximativement les grandes familles de pores retrouvés dans une préforme fibreuse (porosité inter-fil pour les pores de 110 et 300 µm et proche de l'intra-fil pour le pore de 50 µm).

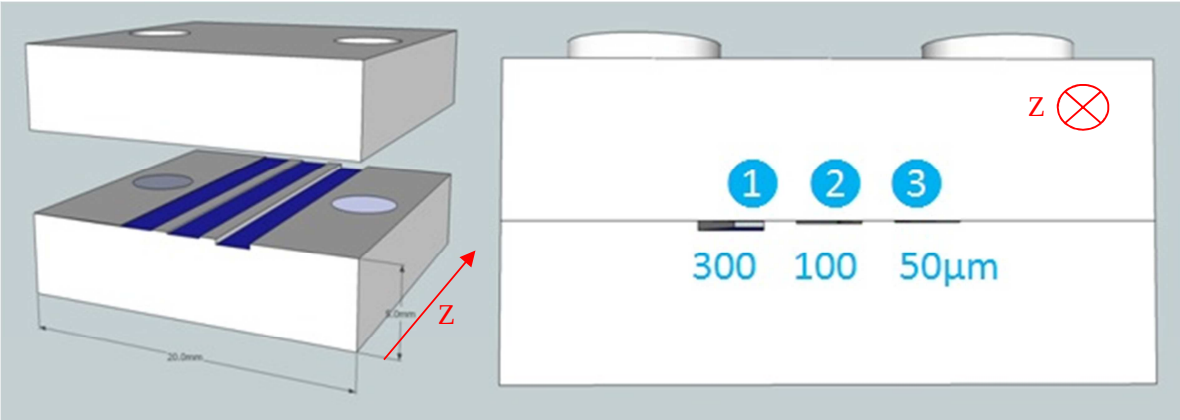


Figure II.3 – Pore modèle (a) avant assemblage (b) après assemblage des deux parties.

Les échantillons sont suspendus dans la partie avale de la zone chaude, maintenus par un crochet de tungstène de façon à ce que les ouvertures soient perpendiculaires aux flux de gaz et que le canal le plus profond (300 µm) soit au-dessus de celui le moins profond (50 µm). Le pore de 50µm est positionné à la même distance de l'entrée du réacteur que la base des plots cylindriques.

Les pores modèles ne permettent pas de reproduire l'ensemble des phénomènes rencontrés dans le cas de l'infiltration de préforme fibreuse. Du fait par exemple d'un rapport S/V bien plus faible, un pore modèle ne peut être parfaitement représentatif des phénomènes d'appauvrissement des gaz dans le milieu libre en zone chaude. C'est pourquoi des essais sur préformes fibreuses ont été aussi menés pour confirmer le potentiel d'infiltratibilité d'un système gazeux.

Des préformes fibreuses à base de fibres de SiC, constituées de couches de satin tissées 2,5D, recouvertes d'une couche d'interphase pyrocarbone (PyC), puis d'une couche de SiC et enfin d'une couche finale de PyC, ont été fournies par HERAKLES groupe Safran (figure II.4).

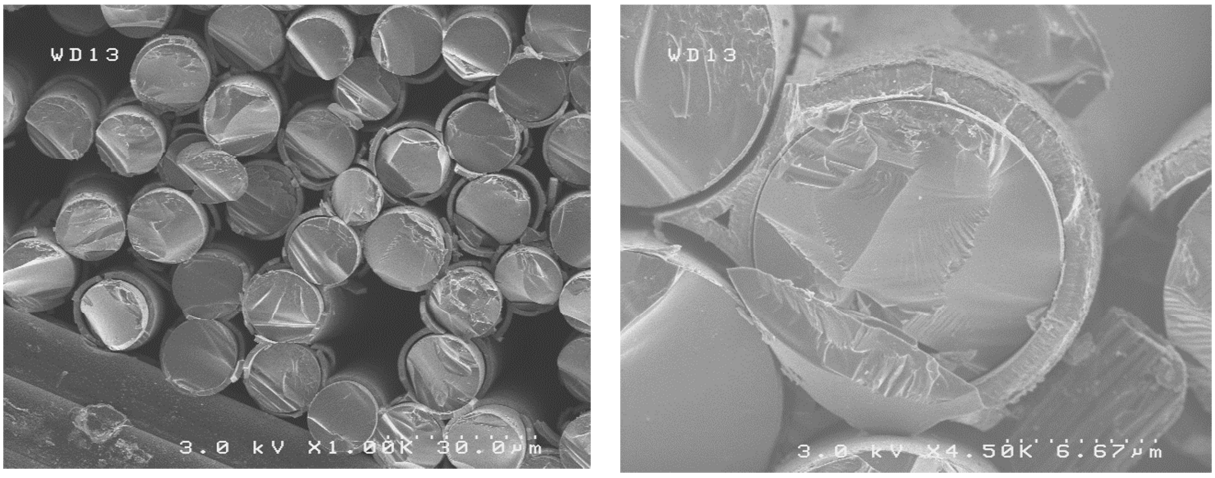


Figure II.4 – Observation au MEB d'une coupe du composite afin de déterminer les épaisseurs des différentes couches de matériau déposées à la surface des fibres

Des échantillons de 16x15mm² ont été découpés dans ces plaques puis préparés afin de pouvoir les suspendre dans le réacteur comme on peut le voir à la figure II.5. Les préformes sont suspendues dans la partie avale de la zone chaude, maintenues par un crochet de tungstène, une plaquette de graphite collée au ciment carbone avec les fils de chaine placés verticalement. Le bas de la préforme est positionnée à la même distance de l'entrée du réacteur que la gorge de 50 µm dans l'étude des pores modèles.

Figure II.5 – Préforme fibreuse avant infiltratio,n préparée pour être suspendu en zone chaude du réacteur.

III. Mesures de vitesse de dépot *in situ* en CVD

Le montage expérimental utilisé, présenté à la figure II.1, permet de suivre *in situ* l'évolution des cinétiques de dépôt en fonction des paramètres opératoires. Une Microbalance Setaram TGA92 est installée au sommet et à l'entrée du réacteur CVD. Elle est protégée des gaz corrosifs par la circulation d'un courant d'hydrogène. Le substrat est positionné légèrement en aval du centre de la zone chaude isotherme du réacteur, (voir paragraphe précédent) suspendu au fléau de la microbalance au moyen d'un filament SCS-6 et d'un crochet de tungstène. Le substrat cylindrique de graphite (2313PT de Mersen) développe une surface de $S_{substrat}$ = 4,71 cm^2, largement supérieure à celle du crochet de suspension. **La prise de masse mesurée par la microbalance au cours d'une expérience correspond donc essentiellement à la prise de masse du substrat.**

Au cours d'un essai dans des conditions stabilisées avec des durées comprises entre 10 et 30 minutes, la prise de masse globale du substrat est suivie au cours du temps, comme le montre la figure II.6.

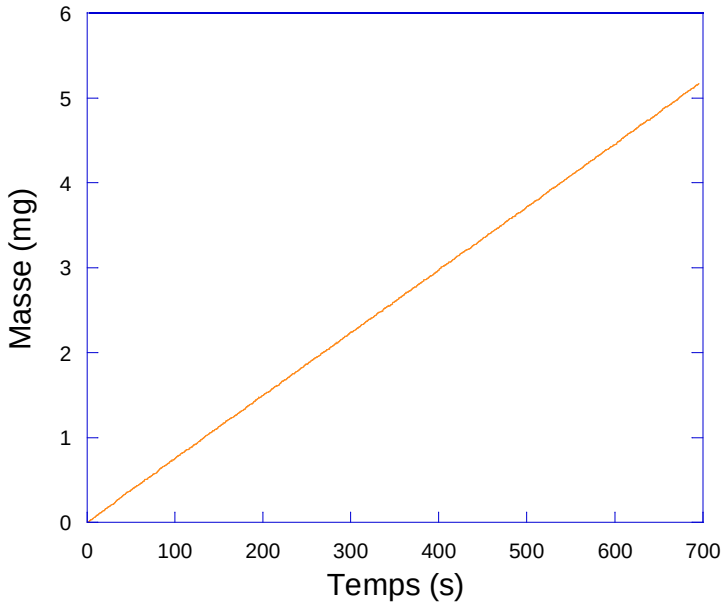


Figure II.6 – Courbe des données collectées par la Microbalance pour le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, dans les conditions α=10, γ=10, C/Si_{gaz}=3, P=2kPa et T=970°C

La détermination de la pente permet d'obtenir la vitesse moyenne de prise de masse, V (en $mg.s^{-1}$), dans les conditions considérées. La formule suivante permet d'accéder à R, la prise de masse par unité de temps et de surface, exprimée en $mg.min^{-1}.cm^{-2}$.

$$R = V*60/S_{substrat}$$

Les substrats utilisés présentent une faible porosité ouverte qu'il convient d'obstruer. Ainsi, avant chaque étude, chaque substrat est recouvert d'une couche de SiC élaboré à T=1000°C, P=2kPa, à partir d'un mélange $SiHCl_3/H_2/C_3H_8$ à α=10 et β=1. La durée de ce dépôt correspond au temps nécessaire pour que la prise de masse enregistrée soit linéaire en fonction du temps (généralement 10 min).

La vitesse moyenne mesurée pour ce dépôt constitué de SiC pur est de 0,149 +/- 0,017 $mg.min^{-1}.cm^{-2}$. La moyenne et l'écart type obtenus sur 27 expériences dans des conditions identiques au cours d'une même année mais à des périodes différentes, met en évidence la bonne répétabilité des mesures.

Le même substrat est utilisé tout au long d'une série de mesures, correspondant généralement à l'étude d'un paramètre d'élaboration (temps de séjour, pression totale ou partielle, température...). Après chaque mesure de vitesse, les débits partiels de gaz réactifs (TCS, C_3H_8…) sont coupés et seul le débit de H_2 est conservé. On vérifie alors qu'il n'y plus de prise de masse de l'échantillon.
Ainsi, différentes couches de dépôts se superposent sur le même échantillon comme on peut le voir à la figure II.7, chacune des couches correspondant à une ou plusieurs conditions. La morphologie de surface du dépôt peut changer entre les conditions, ce qui pourrait influer sur la vitesse de prise de masse. Afin de s'affranchir d'éventuels régimes transitoires entre deux dépôts successifs, la mesure s'effectuera sur un temps suffisamment long de façon à façon à atteindre un régime linéaire. De plus, des essais de répétition sont effectués au cours d'une même série de mesures.

IV. Analyse du solide

La découpe des échantillons dans l'épaisseur puis le polissage de la section transverse (mécanique ou ionique pour les dépôts les plus fins) révèlent une superposition de couches correspondant aux différentes conditions explorées (jusqu'à une vingtaine par une campagne de mesures).
Bien souvent, le nombre de couches distinguées est inférieur au nombre de conditions explorées, d'où parfois certaines difficultés à faire correspondre une condition de dépôt à une position le long de la section. C'est pourquoi des caractérisations complémentaires ont été utilisées.

1. Epaisseur de dépôt et morphologie

Un MEBe FEI 400 FEG avec détecteur d'électrons rétrodiffusés a été utilisé pour la mesure des épaisseurs des différentes couches et l'observation de la morphologie de l'échantillon. L'émission rétrodiffusée permet de former les images en contraste de composition chimique. Son intensité dépend du numéro atomique moyen Z. Ainsi, les zones comprenant des atomes de Z élevé (riche en silicium par exemple) apparaissent plus claires que les zones à Z faible (riche en carbone), ce qui permet d'obtenir une première indication sur l'homogénéité et la composition des couches comme on peut le voir à la figure II.7.

Ces épaisseurs de revêtement mesurées peuvent être comparées aux épaisseurs calculées en figure II.8 à partir des vitesses de prise de masse suivant la loi suivante :

$$e = 10*R*\ t_{injection}\ /\rho$$

avec e l'épaisseur de dépôt en µm, $t_{injection}$ le temps d'injection des gaz réactifs en min, R la vitesse de prise de masse en $mg.min^{-1}.cm^{-2}$, ρ la masse volumique en $g.cm^{-3}$ (3,21 dans le cas du SiC pur). Par exemple, pour la condition T=1000°C P=2kPa α=10, γ=6,7 C/Si_{gaz}=3 Q_{total} =250 sccm, l'épaisseur mesurée en figure II.7 est de 2,2 µm contre une valeur attendue de 3,8µm.

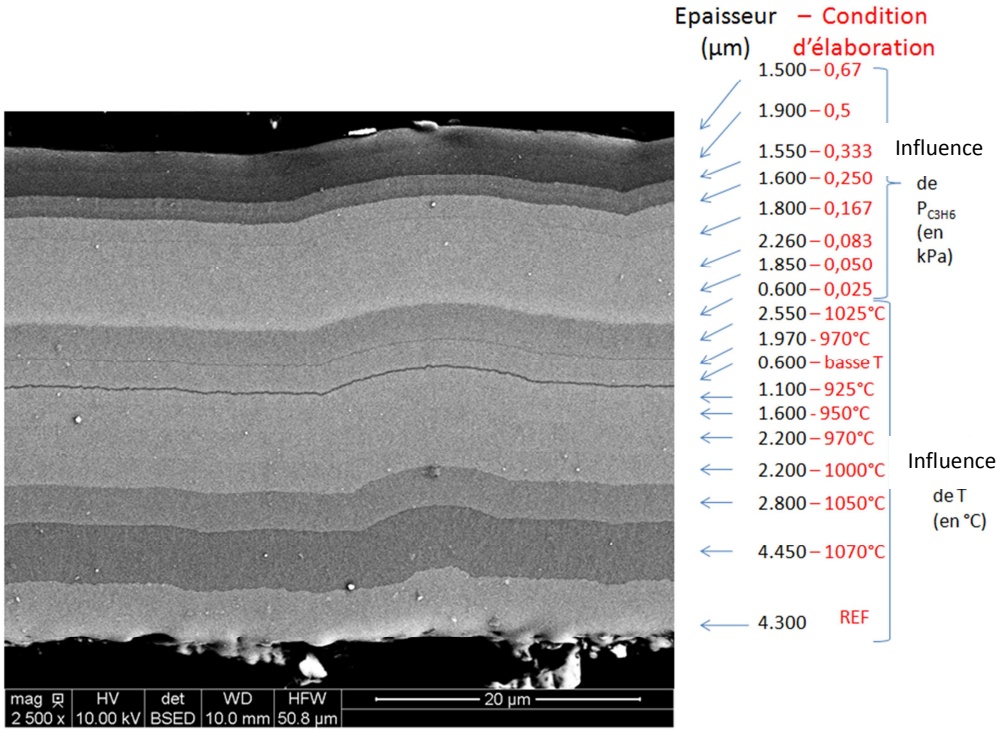


Figure II.7 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de la superposition des couches obtenues(condition d'élaboration en rouge et épaisseur de la couche associée en noir) à partir du système $SiHCl_3/C_3H_6/H_2$ (Essai 70).

	v mg/sec	tps min	v g/h	v cm3/h	m micron
P_0,667	0,004276	9	0,0153936	0,0066067	2,10297642
P_0,5	0,00322377	13	0,01160557	0,00498093	2,29013772
P_0,333	0,0055043	8	0,01981548	0,0085045	2,40628066
P_0,25	0,0058129	9	0,02092644	0,0089813	2,85883808
P_0,167	0,0067583	8	0,02432988	0,01044201	2,95448406
P_0,083	0,0058518	12	0,02106648	0,00904141	3,83729262
P_0,05	0,00544	10	0,019584	0,00840515	2,97271379
P_0,025	0,0036765	7	0,0132354	0,00568043	1,4063286
1025	0,0096197	10	0,03463092	0,01486306	5,25673066
970	0,0064533	10	0,02323188	0,00997076	3,52643638
908	0,00045333	5	0,00163199	0,00070042	0,12386216
875	0,00014464	6	0,0005207	0,00022348	0,04742353
700	0,000001	8	0,0000036	1,5451E-06	0,00043716
750	0,000001	8	0,0000036	1,5451E-06	0,00043716
800	0,000001	9	0,0000036	1,5451E-06	0,00049181
850	1,84E-05	8	6,6254E-05	2,8435E-05	0,00804556
900	0,00042216	6	0,00151978	0,00065226	0,1384148
925	0,003795	9	0,013662	0,00586352	1,86641617
950	0,0052045	10	0,0187362	0,00804129	2,8440237
970	0,0055227	10	0,01988172	0,00853293	3,01790559
1000	0,0086892	8	0,03128112	0,01342537	3,79860362
1050	0,012642	7	0,0455112	0,0195327	4,83579658
1070	0,016297	9	0,0586692	0,02517991	8,01501561
REF	0,011262	16	0,0405432	0,01263028	7,14727664

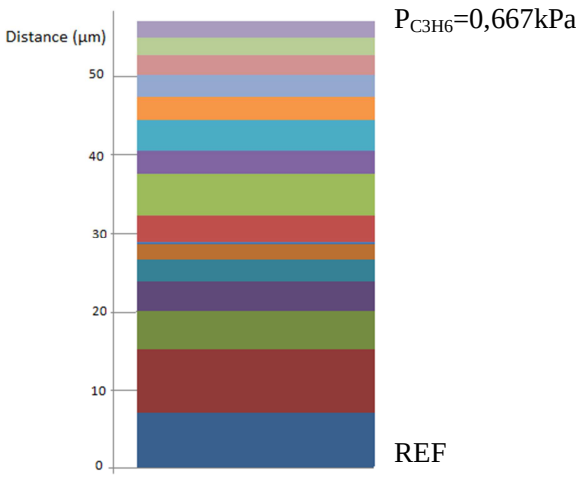


Figure II.8– Epaisseurs attendues suite à la série de mesure à partir du système $SiHCl_3/C_3H_6/H_2$ présentée en figure II.7 (Essai 70)

Ce calcul se base sur une hypothèse : les dépôts sont supposés constitués de SiC pur et on néglige les possibles co-dépôts de carbone ou silicium libre. De plus, la surface du dépôt est considérée comme

constante alors qu'elle est dépendante de la rugosité de surface. L'épaisseur attendue par le calcul est donc seulement qualitative : elle permet d'affecter les conditions d'élaboration à un dépôt difficilement discernable par les méthodes d'analyse choisies, notamment dans le cas où aucun contraste chimique n'est visible.

Cas particulier des mesures de vitesse de dépôt dans les pores modèles

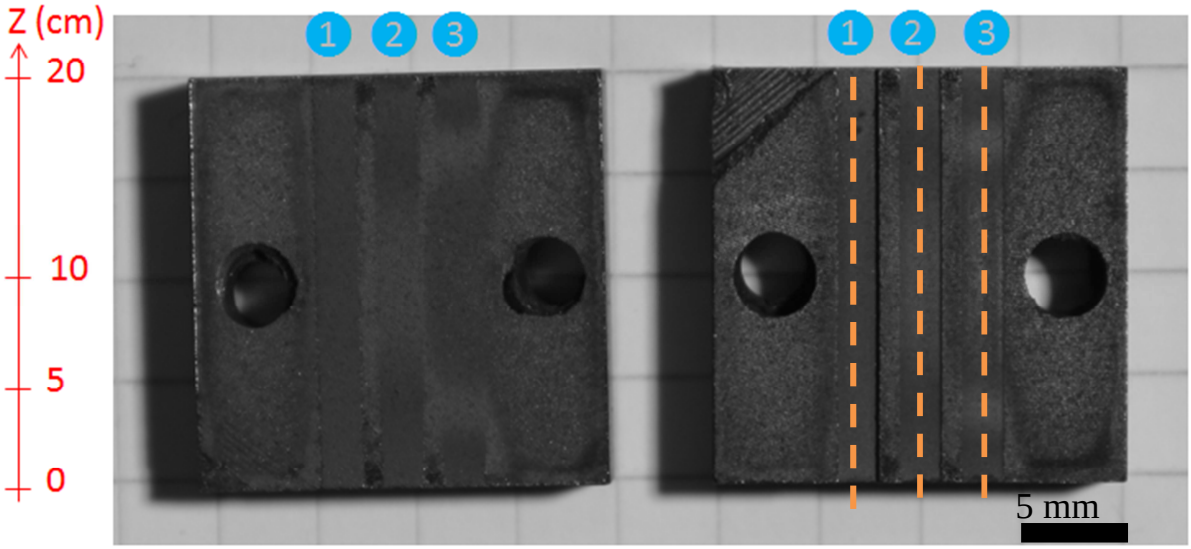


Figure II.9 – Observation macroscopique des canaux des pores modèles après infiltration et séparation des deux éléments. Les canaux sont numérotés de 1 à 3, par ordre décroissant de hauteur (respectivement 300, 110 et 50 µm).

L'axe Z symbolise la profondeur d'infiltration dans le pore. Les premiers millimètres à l'intérieur du pore sont représentatifs des échelles des substrats fibreux des composites.

Dans un premier temps, les analyses sont effectuées en surface d'échantillon, sans préparation particulière. La morphologie de surface à l'intérieur de chacun des canaux est observée au MEB puis chaque pore fait l'objet d'une analyse de surface par spectroscopie Raman le long de l'axe Z pour identifier les phases en présence et l'état de cristallisation de SiC. Dans un second temps, les pores ont été clivés selon l'axe Z afin de mesurer les épaisseurs de dépôt par observation de leur section longitudinale par MEB. Plusieurs mesures moyennes sont déterminées tous les millimètres environ à partir de 4 à 6 mesures d'épaisseurs.

Cas particulier en CVI : mesure des vitesses de dépôt dans les préformes fibreuses

Apres l'essai d'infiltration, les échantillons ont été découpés à la meuleuse diamantée et analysés suivant le plan décrit à la figure suivante.

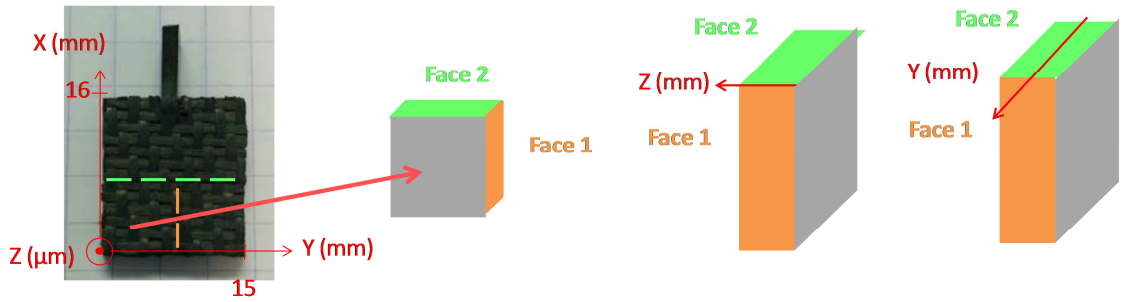


Figure II.10 –Illustration de la découpe de la préforme fibreuse pour caractérisation

L'étude s'est limitée à l'évolution de l'épaisseur de dépôt à la surface des fils, appelée épaisseur inter-fils, dans l'épaisseur de la préforme (première étude selon l'axe Z en observant la face 1) et à cœur dans la largeur de la préforme (deuxième étude selon l'axe Y et Z≈2mm). Une étude comparative des épaisseurs de dépôts à l'intérieur d'un fil (intra-fil) à cœur de préforme a également été effectuée.

2. Composition et structure

La sonde électronique du microscope électronique à balayage peut être couplée à une analyse spectrale des rayons X émis soit par sélection d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrometry), soit par sélection de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectrometry, aussi appelée microsonde de Castaing ou microsonde X). De cette manière, les éléments constitutifs du matériau peuvent être identifiés et leurs concentrations quantifiées. La profondeur d'analyse dépend de la profondeur de pénétration des électrons qui est fonction de la tension d'accélération appliquée au flux d'électrons et de la nature du matériau (densité, Z moyen).
L'analyse quantitative de la composition des dépôts par EDS ou WDS requiert une calibration pour chaque élément considéré à l'aide de standards de composition connue. Dans le cadre de cette étude, les références de SiC utilisées sont des wafers de SiC-CVD de haute pureté (Morgan Technical Ceramics)

La composition élémentaire des dépôts a été généralement évaluée par **microsonde de Castaing** (SX100, CAMECA). La tension d'accélération utilisée est de 10 kV. Les compositions obtenues correspondent à une épaisseur d'environ 500 nm. L'analyse WDS a été employée pour réaliser des profils en concentration au travers des couches. Les éléments dosés sont le silicium, le chlore, l'oxygène et le carbone. Les profils ont été enregistrés en mode ponctuel par déplacement mécanique de la platine. Le spectre de la raie Si (kα) est analysé à l'aide d'un cristal TAP (phtalate acide de thallium), le chlore (Cl-kα) à l'aide d'un LPET (large area pentaerythritol) ou PET et l'oxygène avec un multicouche LPC2 (Large Pseudo crystal). La mesure de la quantité de carbone est généralement faussée par la contamination de surface. Elle est donc obtenue de manière indirecte, en faisant la différence entre 100% et le total des pourcentages massiques de silicium, chlore et oxygène. Un exemple de profil de concentration atomiquer WDS est donné ci-dessous. Ces profils nous permettent d'attribuer une composition à une couche donnée, élaborée dans des conditions particulières (T, Pi …). La composition du dépôt sera caractérisée notamment par son rapport $Si/C_{atomique}$.

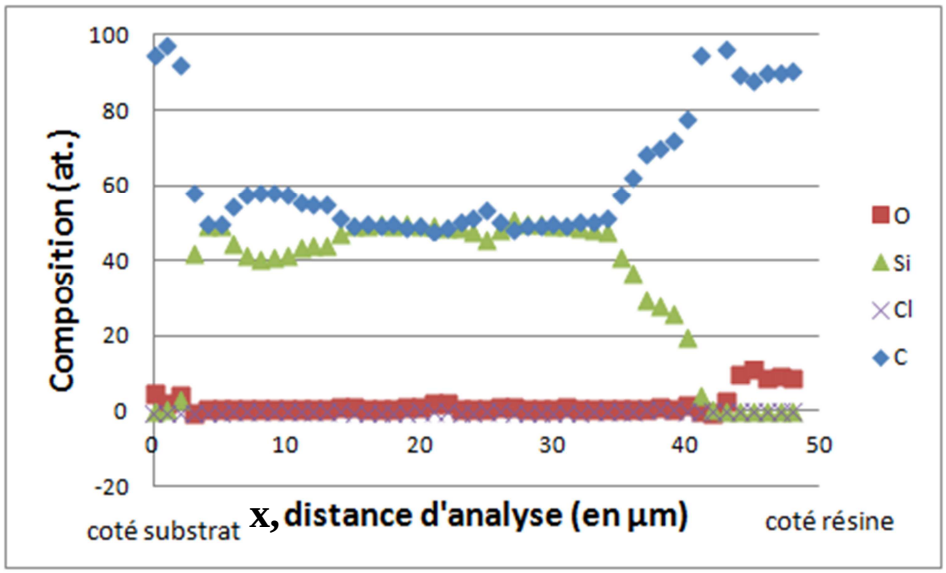


Figure II.11 – Profil de composition atomique déterminée par Microsonde X de l'échantillon présenté en figure II.7, depuis le substrat vers la résine d'enrobage en surface du dépôt.(Essai 7)

Pour 5<x<7 µm, le dépôt apparait stœchiométrique : cette zone correspond à la couche de référence réalisée au début de chaque campagne de mesures pour boucher les porosités du substrat. La microsonde X possède une précision de mesure de l'ordre de 1%, ce qui revient à considérer les dépôts ayant des rapports Si/C atomiques compris entre 0,96 et 1,04 comme purement stœchiométriques. Cette incertitude liée à l'appareillage sera représentée par une bande rouge dans les différentes études de composition atomique.
Pour x>40 µm, une forte quantité d'oxygène est présente : cette zone correspond à la composition de la résine d'enrobage. Pour x<5 µm, le dépôt est constitué de plus de 95% at. de carbone : cette zone correspond au substrat de graphite. Ainsi, ces deux positions délimitent l'épaisseur totale du dépôt. A partir de ces bornes et des mesures d'épaisseur de dépôt observées au MEB, il est possible de se repérer dans l'épaisseur du dépôt et ainsi d'obtenir la composition atomique de chacune des couches observables.
Occasionnellement, l'analyse chimique des couches de dépôt a pu être réalisée avec une sonde EDS couplée au MEBE (EDS EDAX) pour la réalisation de cartographie de composition. Enfin, spécifiquement pour l'analyse des dépôts très fins, la Micronsonde Auger a également été utilisée.

La connaissance des éléments constitutifs du dépôt et de leur concentration ne donne pas d'information sur les phases en présence. La **microspectroscopie Raman** permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons présentes dans le matériau, avec une résolution latérale d'analyse de l'ordre du micron, adaptée à l'analyse en section transverse de nos échantillons.
Le microspectromètre Raman utilisé est du modèle LABRAM HR de chez Horiba Jobin Yvon, La source du rayonnement est un laser He-Ne de longueur d'onde de λ=632,8 nm. En mode ponctuel, il est focalisé à l'aide d'un objectif x100, avec une résolution latérale de l'ordre de 1 µm. Le faisceau du laser est atténué en dessous 0,5 mW pour éviter un échauffement local. Chaque spectre enregistré résulte d'une moyenne de trois acquisitions avec des temps de comptage de 5s par acquisition. Une

platine motorisée XY (+/- 0,1µm) est utilisée pour enregistrer les spectres le long d'un profil au travers des dépôts en coupe.
Le nombre et la position des pics caractéristiques permettent d'identifier les différentes phases en présence. L'intensité des pics d'une même phase est caractéristique de son abondance sans etre toutefois une information qualitative. Leur largeur est liée à l'état d'organisation structurale (taille des cristallites, défauts…). Les pics Raman caractéristiques identifiables dans les dépôts à base de SiC sont regroupés dans le tableau II.3. Dans les solides ayant deux atomes par maille primitive comme SiC cubique (3C ou β), on distingue les vibrations d'atomes voisins du cristal (phonons) en phase (modes Acoustiques) et en opposition de phase (modes Optiques). Suivant l'orientation des vibrations des atomes (polarisation) à par rapport à l'axe de propagation du phonon, parallèlement ou perpendiculairement, les modes sont dits respectivement longitudinaux (acoustique =LA/optique=LO) ou transverses (TA/TO). La nature polaire de la liaison Si-C provoque un fort éclatement des modes d'élongation TO et LO, qui se situent respectivement à 796 et 972 cm^{-1} pour la phase cubique [Nakashima 1997]. Dans les polytypes non cubiques (2H, 4H, 6H…), le mode TO se scinde en deux composantes ou plus dont l'écart augment avec la proportion de bi-couches hexagonales (h) dans la structure (2H étant la structure 100% hexagonale). D'après Sasaki *et al*., la section efficace de diffusion Raman du carbone est dix fois supérieure à celle du SiC [Sasaki 1987]. Gouadec annonce un seuil de sensibilité de 0,1%at. pour la teneur en liaison C-C d'un matériau base SiC [Gouadec 2001], ce qui fait de l'analyse Raman l'outil privilégié pour la détection de la présence de carbone libre dans les dépôts de SiC.
La superposition des couches dans le dépôt pourrait provoquer l'apparition de contraintes. En Raman, ces contraintes internes ont pour effet de décaler la position des pics Raman, phénomène qui a permis d'étudier les contraintes des différentes phases dans des composites CMC [Gouadec 2001]. Cependant, le décalage attendu est très faible, par rapport à la largeur des pics Raman des dépôts dont la structure est fortement fautée.

Tableau II.3 Bandes Raman caractéristiques des phases du système Si-C.

Phase (Elément ou composé chimique)	Bandes Raman observées
C (sp^2)	Bandes larges 1350 et 1600 cm^{-1} environ
SiC_β	Bande TO à 796 cm^{-1} environ Bande LO à 972 cm^{-1} environ
Si	Bande étroite à 521 cm^{-1} (Si cubique) Bande large autour de 490 cm^{-1} (Si amorphe)

Les analyses par **Diffractométrie de Rayons X** (DRX), même en incidence rasante, ne sont pas adaptées aux dépôts multicouches. Ponctuellement et pour des conditions où les spectres Raman montraient une évolution de la structure de SiC, des élaborations sur substrat plan d'un dépôt homogène obtenu pour une seule condition bien définie ont été réalisées. La structure cristallographique de ces échantillons a été déterminée par DRX en configuration θ-θ (diffractomètre D8 Advance Bruker (CuKα)). Les paramètres utilisés lors de la majorité des analyses DRX sont présentés ci- dessous: Angle: 10-90° Step size: 0,01°, Time/step: 0,35s. La détermination des phases

cristallines est obtenue après indexation des raies de diffraction et comparaison à une base de données.
Les tailles apparentes des cristallites sont estimées par la formule de Scherrer. Celle-ci s'applique en faisant l'hypothèse que la largeur des profils de diffraction est liée à une taille de grains uniforme. L'élargissement lié aux déformations est négligé. La relation est :

$$\beta = \frac{K_s * \lambda}{l * \cos(\theta)}$$

avec β la largeur à mi-hauteur des pics, l la longueur de cohérence de la particule dans la direction normale aux plans diffractant, Ks un facteur de forme des cristallites (soit Ks=0,9 qui permet de minimiser l'erreur faite sur la taille lorsque la forme des cristallites n'est pas déterminée [Klug 1974])

Enfin, l'analyse des diffractogrammes permet de déterminer l'orientation préférentielle des dépôts. Le coefficient de texturation ou d'anisotropie est une indication de l'orientation préférentielle du dépôt qui peut être exprimée suivant la méthode de Harris :

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}/I^0_{hkl}}{\frac{1}{N} * \left(\sum I_{hkl}/I^0_{hkl} \right)}$$

Où I_{hkl} sont respectivement les intensités mesurées des différents pics de diffraction observés et I^0_{hkl} sont les intensités des pics équivalents d'une poudre (par exemple de 3C-SiC Moissanite) de la base de donnée FCDP-PDF.

Enfin des analyses par **Microscopie Electronique en Transmission** (réalisées avec un microscope Philips CM-30-ST) ont été réalisées afin de confirmer les résultats obtenus précédemment et en particulier le changement de texture du dépôt. Les substrats utilisés sont les parallélépipèdes de carbone employés dans le chapitre VI. Après un amincissement mécanique et ionique, les dépôts ont été observés avec une tension d'accélération de 300kV à l'aide de différentes techniques d'imagerie (mode fond clair, fond noir) et de diffraction (diffraction électronique à aire sélectionnée) associées au MET

V. Analyse expérimentale de la phase gazeuse

Diverses techniques peuvent être employées pour analyser la phase gazeuse dans un réacteur CVD : la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) [Zhang 2001], l'analyse CARS (Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy) [GANZ 1996], le prélèvement de faisceau moléculaire couplé à la spectroscopie de masse [Aubry 2002]… un inventaire détaillé a été réalisé par Choy [Choy 2003]. La spectroscopie IRTF (*Infrarouge à transformée de Fourier*) a été souvent privilégiée [Hopfe 1995] [Jonas 1995] [Morrison 1998] [Brennfleck 1999] [Alcott 2000] [Heinrich 2000] [Drieux 2013]. Elle présente plusieurs avantages, tels que sa bonne sensibilité (jusqu'à 100ppm), des temps d'acquisition rapides, la possibilité d'obtenir des résultats quantitatifs

par une méthode non intrusive, un avantage certain par rapport aux autres techniques existantes (par ex. la technique GC-MS), notamment lorsque la pression de travail est inférieure à la pression atmosphérique et que la température est élevée. Cependant, la technique IR peut être délicate dans le cas de mélange complexe, du fait d'interférences possibles entre les bandes d'absorption de gaz d'une même famille.

Cette technique repose sur l'interaction entre gaz et rayonnement dans la gamme du moyen infrarouge (400-4000 cm^{-1}) : les molécules absorbent le rayonnement IR pour des longueurs d'onde caractéristiques auxquelles les liaisons tournent ou vibrent.
Les molécules sont assimilées à des oscillateurs harmoniques et la fréquence de vibration dépend des masses atomiques et des forces des différentes liaisons au sein de la molécule. La fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière : un mode de vibration donné est donc caractéristique d'une fonction chimique de la molécule.
Il existe différents modes de vibration et un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Il est possible de classer ces vibrations en deux groupes, avec d'une part les vibrations de valence ou d'élongation symétriques ou antisymétriques qui correspondent à une variation de la longueur de la liaison (étirements ou *stretching* symétrique et antisymétrique), et d'autre part les modes de déformation correspondant à une variation des angles formés par les liaisons, avec le cisaillement (*scissoring*), la rotation plane (*rocking*), l'agitation hors du plan (*wagging*) et la torsion (*twisting*).
Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption : afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à une variation du moment dipolaire. Ainsi seules les molécules polyatomiques ou diatomiques non symétriques sont actives en IR.

En plus d'être qualitative (nature des différentes espèces composant le mélange), l'information obtenue peut être quantitative. En effet, l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption (loi de Beer-Lambert).

1. Couplage du réacteur de CVD au spectromètre IRTF

L'appareillage utilisé est un spectromètre IRTF Thermoscientific IS50. Une source émet un faisceau infrarouge. La lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre de Michelson. Illustré en figure II.1, le faisceau IR est ensuite renvoyé vers un miroir qui amène le faisceau au travers d'une cellule d'analyse de gaz (longueur l = 50 cm), aux extrémités de laquelle sont positionnés deux hublots en ZnSe (transparents dans l'IR). Le chemin optique du faisceau IR en dehors de la cellule est maintenu sous balayage de N_2. Les gaz issus du réacteur circulent de bas en haut à l'intérieur de la cellule, celle-ci étant placée entre la sortie du réacteur et les pièges cryogéniques. Le faisceau interagit avec les gaz à température ambiante puis il est acheminé à l'aide d'un jeu de miroirs vers un détecteur de type MCT-A (Mercure Cadmium Tellure) pour être converti en signal électrique. Celui-ci apparait sous la forme d'un interférogramme, c'est-à-dire l'intensité perçue en fonction de la position du miroir de l'interféromètre. L'interférogramme résulte de l'ensemble des fréquences du faisceau. Par le biais d'un traitement numérique via une transformée de Fourier, l'interférogramme est converti en spectre IR d'absorption, identique à celui obtenu par spectroscopie conventionnelle, mais avec un temps d'acquisition beaucoup plus rapide.

2. Conditions d'acquisition des spectres

Les conditions d'acquisition des spectres IRTF pour des analyses quantitatives de gaz ont fait l'objet de nombreuses études [Abraham 2009] mais les travaux dans le domaine de la CVD restent rares [Morrison 1998] [Alcott 2000].

Les spectres d'absorption IRTF représentent l'absorbance A ($A=\log(I_0/I_{transmis})$ en fonction du nombre d'onde, ν. Ces spectres ont été acquis pour des nombres d'ondes compris entre 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 0,5 cm^{-1} à l'aide du logiciel Omnic. La gamme de fonctionnement du détecteur MCT-A préconisée par le constructeur ne va pas en deçà de 650cm^{-1} : les informations obtenues entre 650 et 500cm^{-1} seront donc à prendre avec précaution car le signal est généralement limité.
Le gain du détecteur est fixé à 1. L'ouverture du diaphragme est de 17 et la vitesse de déplacement du miroir de l'interféromètre de 1,8988 $cm.s^{-1}$.

Différents types de spectres ont été enregistrés dans des conditions qui ont été optimisées au cours de ce travail, à partir d'une moyenne de 32 scans par condition.

- <u>Pour les mesures du fond continu (background)</u> : les mesures étant réalisées à température ambiante, le background a été enregistré sous hydrogène pur à la pression de travail avant que le dépôt n'ait eu lieu. Ponctuellement, en cas de formation de dépôt solide sur les hublots de la cellule d'analyse, le fond continu a été ré-enregistré sous balayage d'H_2 puis utilisé par la suite pour obtenir les spectres IR de gaz. Ce type de mesure à également permis l'enregistrement des spectres du solide déposé sur les hublots apres correction par le background initial.
- <u>Pour les spectres des espèces pures</u> afin d'obtenir les coefficients d'extinction molaire : les premiers essais ont été réalisés sous pression statique. Certaines espèces ont conduit à des évolutions de l'aire de pics en fonction de P_i non linéaires. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène inattendu. Par exemple des fluctuations de pression à cause de l'adsorption des espèces chlorées sur les surfaces métalliques de la colonne d'analyse. Le changement de pression totale peut également provoquer des élargissements de bandes et une augmentation de l'intensité des pics comme certains auteurs l'ont observé avec le méthane [Occelli 1980] [Abraham 2009] : lorsque P_{totale} augmente par l'ajout d'Ar à P_{CH4} constante, l'aire sous pic d'absorbance augmente expérimentalement alors qu'elle devrait rester constante. Ainsi si la pression totale fixée pour l'étalonnage des gaz purs est différente de la pression totale dans les conditions d'essai, le coefficient d'absorption molaire risque d'être inadapté. Un protocole a donc été développé utilisant des conditions les plus proches possibles des conditions de l'expérience. Les étalonnages ont été réalisés à température ambiante, sous pression régulée de 2kPa et sous débit constant de gaz, dilué dans le dihydrogène. Les débits délivrés par les débitmètres massiques ont été contrôlés à l'aide d'un volumètre avant les étalonnages. La gamme de pression partielle étudiée varie selon les espèces, entre un minimum fixé par la gamme de fonctionnement des débitmètres (environ 10% de leur valeur maximale) et un maximum fixé par le début de la saturation du pic à l'étude.

- Pour les spectres de mélange porté en température : les acquisitions ont été réalisées lorsque la température du réacteur est stabilisée (temps d'attente de 5 minutes, supérieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre). Entre chaque acquisition, nous avons pris soin d'attendre l'évacuation totale des espèces gazeuses produites pendant l'étude précédente, en stoppant l'entrée des gaz précurseurs et en effectuant un balayage sous H_2 du réacteur.

3. Etude qualitative : identification des espèces sur les spectres IR

Les spectres IR d'absorption d'un mélange gazeux présentent une multitude de pics ou bandes d'absorption, qui correspondent aux modes de vibrations caractéristiques de chaque espèce du mélange. Un premier travail d'identification des différents pics doit être mené.
Prenons l'exemple du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$. Le spectre du mélange initial à température ambiante et le spectre obtenu après que les gaz sont passés au travers de la zone chaude maintenue à T=970°C sont présentés à la figure II.12. Les pics des précurseurs initiaux ont diminué d'intensité et de nouveaux pics apparaissent.

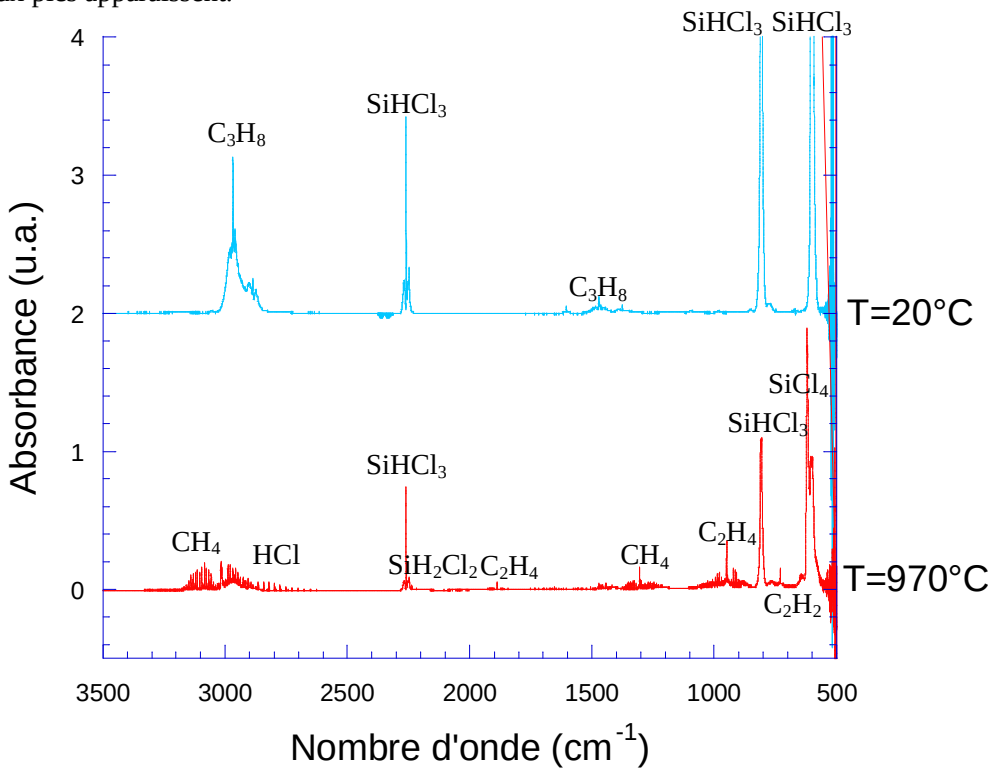


Figure II.12 – Exemple de spectres obtenus à deux températures différentes pour un mélange de composition (α=10, C/Si_{gaz}=3, Q_{total}=240sccm) à P_{totale}= 2kPa.

Le tableau II.4 présente les différentes espèces identifiées sur les spectres infrarouges, notamment grâce aux travaux de Le poche [Le Poche 2003] pour les espèces carbonées et de Drieux [DRIEUX 2013] pour les espèces chloro-siliciées.

Tableau II.4 – liste des différents pics IR étudiés et leur origine.

position du pic observé (cm^{-1})	**espèces**	**mode de rotation/vibration**	**Position du pic dans la littérature**
3020	C_3H_8	CH_3 vibration d'élongation	Identique (NIST)
3017	CH_4	CH_4 vibration d'élongation	Identique (NIST)
2700-3100	HCl	HCl vibro-rotation	2700-3095 [Drieux 2013]
2260	$SiHCl_3$	SiH vibration d'élongation	2260 [Drieux 2013]
2237	SiH_2Cl_2	SiH vibration d'élongation	2237 (NIST)
2019	Espèce carbonée ?		
2018	Espèce chlorosiliciée ?	Si-H	
2206	SiH_3Cl	SiH vibration anti symétrique d'élongation	2206 [Drieux 2013] ; 2195[Newman 1956], [Monfils 1951]
2206	SiH_3Cl?	SiH3 vibration anti symétrique d'élongation?	2195(NIST)
1472	C_3H_8	H-C-H déformation	Identique (NIST)
1306	CH_4	C-H déformation	Identique (NIST)
954	SiH_3Cl ou SiH_2Cl_2	SiH_3 déformation anti symétrique	954 [Newman 1956]
950	C_2H_4	C-H vibration	Identique (NIST)
912	C_3H_6	C-H déformation	Identique (NIST)
876	SiH_2Cl_2	SiH_2 balancement hors plan	874 [Drieux 2013], 876 [NIST]
810	$SiHCl_3$	SiH	Identique (NIST)
729	C_2H_2	C-H déformation	Identique (NIST)
640	$SiCl_4$	?	641 [Reinisch 2010]
628	C_4H_2	C-H déformation	Identique (NIST)
590	$SiHCl_3$	$SiCl_3$ vibration anti symétrique	600.1 (NIST)

La gamme spectrale entre 2200 et 2300 cm^{-1} est caractéristique des bandes de vibration Si-H. Aucun autre type de liaison dans le système Si-H-C-Cl ne semble vibrer dans cette gamme de fréquence, ce qui facilite l'étude d'espèces comme $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 et SiH_3Cl. La décomposition de $SiHCl_3$ par pyrolyse, pur ou dilué dans le dihydrogène, a fait l'objet de nombreuses étude [Su 1994], [Walker 1997] [Kunz 2001]. Au cours de nos expériences, la présence de SiH_3Cl n'a pas été clairement mise en évidence. Le pic principal de cette espèce, rapporté dans la littérature, est indiqué à 2195 cm^{-1} [Newman 1956] [Monfils 1951]. Un pic non attribuable à une autre espèce déjà identifiée du système Si-H-C-Cl, pourrait néanmoins lui être attribué à 2206 cm^{-1}, en parfait accord avec la valeur calculée par Drieux [Drieux 2013].
$SiCl_2$ a été détecté en zone chaude *in situ* [Feron 2000] et non *ex situ*, du fait de sa nature radicalaire qui ne lui permet pas de subsister à température ambiante. De plus, ses bandes de vibration les plus intenses apparaissent en dessous de 550 cm^{-1}, bien en dessous de la gamme de fonctionnement optimale du détecteur MCT-A utilisé dans notre étude.
Contrairement à la décomposition du mélange CH_3SiHCl_2/H_2 [Drieux 2013], la présence de CH_3SiCl_3 dans les produits de décomposition du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, même en faible proportion, n'est pas évidente : au pic caractéristique du MTS à 1272 cm^{-1} se superposent les bandes R de déformation de la liaison C-H du méthane, présent en forte quantité dans notre mélange. La soustraction du spectre du méthane pur au spectre des produits de décomposition du mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ semble néanmoins révéler la présence d'un pic de MTS de très faible intensité. L'opération de soustraction de spectres pouvant conduire à l'apparition d'artefacts numériques pour des très faibles aires du pic, les résultats obtenus ne permettent de suivre précisément l'évolution de MTS. D'après nos estimations, sa pression partielle reste réduite à l'ordre du Pascal.
Deux pics superposés à 2018 et 2019 cm^{-1} n'ont pas été attribués. Cette gamme de longueur d'onde peut être associée à la vibration de la liaison Si-H. Dans un premier temps, ces pics nous ont suggéré la formation de CH_3SiHCl_2 (vibration à 2017 cm^{-1}), mais la comparaison avec les spectres mesurés par Drieux conduit à exclure sa présence, puisqu'aucun autre pic associé à cette espèce n'est identifiable dans notre étude. Les aires sous pic sont difficilement mesurables car les deux pics se recouvrent partiellement. Les études en fonction des pressions partielles montrent que le pic à 2019 cm^{-1} varie linéairement avec la pression partielle de $SiHCl_3$ tandis que le pic à 2018cm^{-1} varie avec la pression partielle de C_3H_8. Il convient de rester prudent quant à l'origine de ces pics car ils pourraient correspondre à une combinaison de bandes de vibrations d'une espèce carbonée ou à une bande de vibration non identifiée d'un des produits chlorosiliciés formés dans le mélange TCS/H_2.

La pyrolyse du propane pur dans des conditions similaires a été largement étudiée au LCTS [Féron 1999] [Lavenac 2000] [LePoche 2003]. Cependant, les faibles pressions partielles étudiées et la dilution avec le dihydrogène font apparaitre quelques différences notables : en comparaison avec les travaux de Féron [Féron 1999], le benzène (C_6H_6 pic caractéristique à 673,8 cm^{-1}, vibration de la liaison C-H), le diacétylène (C_4H_2), dont le pic caractéristique apparait à 628 cm^{-1} (déformation de la liaison C-H) et le propyne (C_3H_4 pic caractéristique à 633,5 cm^{-1}, déformation de la liaison C-H) et toutes les espèces lourdes contenant plus de 4 atomes de carbone n'ont pu être mises en évidence que lorsque les pressions partielles de propane dans le mélange initial étaient élevées.

La comparaison des spectres obtenus à partir des simples mélanges $SiHCl_3/H_2$ et C_3H_8/H_2 ($\alpha=\gamma=10$ et Q_{total} = 220 sccm) avec les spectres obtenus avec le système complet ($\alpha=\gamma=10$ et Q_{total} = 240 sccm), ne

révèle la présence d'aucun nouveau pic, à l'exception des pics non attribués à 2018 et 2019cm^{-1} de très faibles intensités présents avec le système complet. La présence de carbosilanes ou d'espèces chloro-carbonées n'est pas mise en évidence dans cette étude, ce qui nous amène à supposer qu'il existe peu d'interactions entre les espèces carbonées et les espèces chlorosiliciées.

4. Méthode quantitative & courbes d'étalonnage

Une fois l'identification des pics du spectre faite, il est possible de réaliser la quantification des différentes espèces. Ce travail se décompose en trois étapes, avec tout d'abord la mesure du coefficient d'extinction molaire associé à un pic d'une espèce, la mesure des aires sous pics pour suivre l'évolution semi-quantitative d'une espèce, en fonction de la variation du paramètre à l'étude et enfin, via la loi de Beer Lambert, le suivi quantitatif souhaité.

Les aires de pics d'une même espèce varient proportionnellement avec la pression partielle de l'espèce dans le mélange. Cependant, les différents pics communs à une espèce ont des intensités qui peuvent être très différentes pour une même pression partielle. Les pics les plus intenses risquent donc de saturer les spectres alors que d'autres resteront peu intenses. De plus, avec l'apparition de nouvelles espèces, des pics de différentes molécules peuvent se superposer rendant la mesure de l'aire sous pic plus complexe. Dans un premier temps, il est préférable de suivre l'évolution de plusieurs pics d'une même espèce de façon à s'assurer de son évolution. Par la suite, on tracera l'évolution de l'aire de pic d'un ou plusieurs modes de vibration selon la concentration de l'espèce.

Les coefficients d'extinction molaire propres à chaque pic relatif aux douze espèces suivantes, ont été mesurées expérimentalement : CH_3SiCl_3, $SiHCl_3$, CH_3SiHCl_2, $SiCl_4$, C_3H_8, C_3H_6, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 CH_4 et HCl. Seul SiH_2Cl_2 n'a pas été étudié expérimentalement. Le coefficient d'extinction molaire a été tiré de l'étude DFT des spectres IR théoriques réalisée par Drieux *et al.* [Drieux 2013].
Pour chaque espèce, selon la loi de Beer-Lambert, l'aire d'un pic caractéristique d'une espèce est proportionnelle à sa concentration. Plus précisément, l'intégrale de l'aire du pic caractéristique $\int A(\nu)$ considéré est proportionnelle à la concentration c de l'espèce dans le mélange gazeux :

$$\int A(\nu) = \int \varepsilon(\nu) * L * c$$

Avec $\int A(\nu)$ l'intégrale de l'absorbance du pic considéré en cm^{-1}, L la longueur de la colonne de gaz analysée en cm (fixé à 50cm dans ce travail), $\int \varepsilon(\nu)$ l'intégrale du coefficient d'extinction molaire pour le nombre d'onde considéré en L.cm^{-1}.mol^{-1} et c la concentration en mol.L^{-1}. Ce coefficient $\int \varepsilon(\nu)$ est caractéristique d'un pic d'une molécule donnée, observé à une longueur d'onde donnée.

En faisant l'hypothèse que les espèces étudiées satisfont l'équation des gaz parfaits, les pressions P correspondent à une concentration précise dans la colonne.

$$c = \frac{P}{R * T * 1000}$$

Avec c en mol.L^{-1}, P en Pa, R=8,314 en J.mol^{-1}.K^{-1}et T en K.

Les évolutions des intégrales des aires des pics principaux (en cm^{-1}) en fonction de $c*L$ (en cm.mol.L^{-1}) ont été tracées (courbes non présentées dans ce mémoire). Une évolution linéaire de l'aire de pic en fonction de la concentration est obtenue pour l'ensemble des espèces étudiées. Cependant, il faut signaler que l'extrapolation des droites d'étalonnage ne passe pas toujours par l'origine, ce qui n'a pas de sens physique. C'est le cas pour les espèces HCl, C_2H_4, C_2H_2 et CH_4. Le protocole précédemment décrit n'a donc pas été appliqué pour les faibles pressions partielles. Le coefficient d'extinction molaire a été obtenu sur la base d'une mesure d'aire unique, obtenue à partir d'un mélange complet de composition connue ($SiHCl_3$+hydrocarbure+H_2+HCl). Dans ce cas, le coefficient est alors déduit de la pente d'une droite d'étalonnage passant par l'origine et ce point expérimental.
Les différents coefficients d'extinction molaire utilisés pour la détermination des pressions partielles en sortie de réacteur sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 Regroupement des intégrales des coefficients d'extinction molaire $\int\varepsilon$ mesurées

espèces	**CH_3SiCl_3**	**CH_3SiHCl_2**	**$SiHCl_3$**	**SiH_2Cl_2**	**$SiCl_4$**	**HCl**
pic étudié (cm^{-1})	1271	2217	2261	2237	620	2821-2798-2775-2751
$\int\varepsilon$ (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	418,9	118	1635	51	690,5	27,07

espèces	**C_3H_8**	**C_3H_6**	**C_2H_6**	**C_2H_4**	**C_2H_2**	**CH_4**
pic étudié (cm^{-1})	1472	912	2895	949	729	1305
$\int\varepsilon$ (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	40,05	75,34	86.47	200	641	86,6

Une fois ce travail effectué, il ne reste qu'à mesurer les aires sous pic de chacune des espèces à l'étude sur chacun des spectres enregistrés. De façon à faciliter le dépouillement des spectres, les mesures d'aires sous pic ont été automatisées à partir du logiciel TQanalyst de Thermofisher selon une méthode de mesure d'aire classique (*Measurement only*). Il n'y a pas lieu d'utiliser de méthodes chimiométriques plus complexes, puisque les mesures d'aire peuvent être réalisées pour la plupart à partir de pics isolés. Le protocole de mesure (définition du nombre de pics, du domaine mesuré en nombre d'onde, de la forme de la ligne de base) est défini dans le programme du logiciel (non présenté dans ce mémoire) et est identique pour l'ensemble des résultats présentés.

Enfin, les valeurs quantitatives sont obtenues via la loi de Beer-Lambert, à partir des aires sous pics précédemment mesurées et des coefficients d'extinction molaire de chacune des espèces et pics étudiés du tableau II.5. Cette méthodologie a permis de tracer l'évolution des pressions partielles des différentes espèces en sortie de réacteur en fonction du paramètre à l'étude (T, P_{total}, t_s, Q_{total} …).

5. Analyse IRTF des solides déposés dans les parties froides du réacteur

Au cours des essais, la formation d'un dépôt est observable depuis le bas du réacteur en zone froide jusqu'à la surface du hublot de la cellule d'analyse des gaz, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité globale perçue par le détecteur et la conservation de larges bandes entre 580 et 600 cm^{-1} caractéristiques des vibrations des liaisons Si-Cl sur les spectres alors que les arrivées de gaz réactifs sont coupées.Le dépôt formé a l'aspect d'un liquide visqueux. Dès qu'il est exposé à l'air ambiant, il réagit fortement selon une réaction exothermique, entrainant la formation d'une mousse verdatre qui durcit assez rapidement en prenant une couleur blanche. Cette décomposition a été suivie par IRTF : le hublot inférieur de la cellule d'analyse des gaz a été exposé quelques secondes à l'air libre. Le spectre IRTF obtenu après exposition à l'air (non présenté dans ce mémoire) montre la disparition des larges bandes entre 580 et 600cm^{-1} au profit de deux bandes larges vers 850 et 1050 cm^{-1} associées aux vibrations Si-O et Si-O-H, ainsi que la formation de HCl.
Ce type d'observation est similaire à celles effectuées par différents auteurs sur les sous-produits formés à partir de système chlorosilicié [Comita 1997] : le liquide visqueux est composé de polymères chlorosiliciés qui s'hydrolysent au contact de l'humidité ambiante, pour former des polymères de type siloxane en libérant du HCl. Sur une échelle de temps plus longue, ce matériau va progressivement être converti en silice.

VI. Calculs thermocinétiques de la phase gazeuse

L'analyse de la composition de la phase gazeuse dans la zone chaude d'un réacteur de CVD peut être obtenue en développant des techniques qui ne permettent qu'une description partielle [Choy 2003] et qui sont bien souvent difficiles à confronter aux études de cinétique et de composition du dépôt que nous souhaitons effectuer.
Un outil numérique a été repris de travaux antérieurs du LCTS [Reinisch 2010] [Ros 2011] [Cadi 2012] pour étudier la composition de la phase gazeuse et plus particulièrement suivre l'évolution des radicaux, une étude difficilement réalisable expérimentalement du fait de leur faible quantité et stabilité. Dans ce mémoire, l'outil a été développé en rassemblant une base thermocinétique homogène à partir de différents travaux de la littérature, de façon à décrire la séquence des réactions de pyrolyse des différents systèmes de précurseur et d'essayer de déterminer parmi ces espèces les précurseurs ultimes du dépôt. L'outil fonctionne grâce au code de calcul Cantera [Goodwin 2007], un logiciel libre de calcul thermodynamique et cinétique. Il est suffisamment évolutif pour passer du simple calcul de l'équilibre thermodynamique à la description de l'évolution cinétique, en prenant en compte des phénomènes de transport et en mixant les réactions en phase homogène et hétérogène. N**ous nous sommes ici limités à un modèle de thermocinétique de la phase homogène sans prendre en compte les phénomènes de transport.**

Le calcul de l'équilibre thermodynamique à une température et une pression totale données d'un système chimique est basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs du système vis-à-vis de sa composition en molécules, à nombre d'atomes fixé. Pour effectuer ce calcul, il est nécessaire de connaitre l'entropie, l'enthalpie et la capacité calorifique de toutes les espèces considérées à la température de l'étude. L'expression de ces trois quantités en fonction de la température est donnée

sous la forme des polynômes de type NASA [McBride 1993]. Chaque espèce est décrite par deux polynômes, chacun de ces polynômes décrivant deux gammes de température distinctes appelées basse température entre 200 et 1000 K et haute température entre 1000 et 5000 K.

A chaque réaction chimique en phase gazeuse est associée une constante cinétique k. Les cinétiques sont calculées selon la loi d'Arrhenius - Kooij :

$$k = A * (T/T_0)^n * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Avec k, la constante cinétique en en s^{-1}ou $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$
A, le facteur pré-exponentiel en s^{-1}ou $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$
E_a, l'énergie d'activation en J/mol
n, un paramètre sans unité
T, la température en K
R, la constante des gaz parfaits 8,314 en J/mol/K

Comme souligné dans le chapitre bibliographique, la CVI se déroule à des pressions totales généralement assez faibles. Certaines réactions en phase gazeuse vont alors présenter une dépendance vis-à-vis de la pression totale [De Persis 2004] qu'il va être important de prendre en compte dans les études cinétiques. Les réactions unimoléculaires font partie de cette catégorie.

$$A\ (+M) \rightarrow B + C\ (+M)$$

Le réactif A acquiert l'énergie pour se transformer en produits B et C non seulement avec la température mais également par collision avec un tiers corps M, qui peut être n'importe quelle espèce du mélange gazeux. La constante cinétique associée à cette réaction évolue alors en fonction de la pression totale. Dans la limite haute pression, l'énergie et le moment angulaire de la molécule de réactant atteignent la distribution de l'équilibre de Boltzmann. La constante de réaction est, dans ce domaine, indépendante de la pression. Dans la limite basse pression, les collisions entre les molécules de réactant et le gaz environnant ne sont plus suffisantes pour maintenir les distributions de l'équilibre de Boltzmann concernant l'énergie et le moment angulaire de la molécule réactante. Les processus d'activation et de désactivation collisionnelle deviennent limitants et la constante réactionnelle est alors proportionnelle à la pression totale. Le régime intermédiaire entre ces deux limites, dépend de la pression, il est nommé fall-off. A haute pression la cinétique de réaction est du premier ordre par rapport au réactant, alors qu'à basse pression, la réaction est globalement du second ordre, ce qui correspond à un régime bimoléculaire (premier ordre par rapport au réactant et premier ordre par rapport au gaz environnant).
Il est impossible de déterminer *a priori* à quel domaine la constante cinétique va appartenir à une pression de travail. Il faut donc réaliser le calcul pour chaque réaction et chaque condition de dépôt. Plusieurs méthodes existent pour calculer la constante cinétique comme la théorie quantique de RRKM ou la théorie QRRK, qui nécessite des données d'entrée plus simples. Une fois calculée pour l'ensemble des conditions de température et de pression, l'expression de la constante cinétique peut être paramétrée dans le formalisme de Troe par exemple, format choisi dans le mémoire.

1. Base de données thermodynamiques

Afin d'avoir des références de travail, nous avons commencé par reconstituer des corpus auto-cohérents de données thermodynamiques. **3 bases de données thermodynamiques ont été ainsi reconstituées :**

- **la base Burkat [Burkat],** facilement accessible sur Internet au format Chemkin (convertible au format Cantera avec le module ck2cti) et mise à jour régulièrement. C'est une base relativement complète mais très générale, qui contient seulement 7 espèces chlorosiliciées.
- **la base NASA Glenn [NASA],** facilement accessible sur Internet mais qui n'est plus mise à jour. C'est une base très bien adaptée aux problèmes de propulsion. Elle contient seulement 7 espèces chlorosiliciées.
- **La base de Ge et Gordon [Ge 2007A] [Ge 2007B]**. Les données thermodynamiques ne sont pas mises sous la forme polynômes NASA. Ce travail a du etre réalisé en collaboration avec Drieux [Drieux 2013]. En effet, seules les $C_p(T)$ et les ZPE (Zero Point Energies) des espèces, les enthalpies de réaction $\Delta_r H°(T)$ et les changements d'entropie $\Delta_r S°(T)$ des réactions sont donnés. Il n'est également pas envisageable de calculer les enthalpies et entropies de formation de chaque espèce à partir des seules données de la publication, puisque les enthalpies et entropies de formation à 0K ne sont pas données. Il manque donc l'information élémentaire sur laquelle se fondent tous les calculs des enthalpies et entropies des réactions fournies. Les $H°_f(0K)$ ont été repris de la base de données CCCBDB (*Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase*) mise à disposition par le NIST (National Institute of Standards and Technology) [NIST 2013]. Quatre espèces élémentaires Cl_2, H_2, CH_4 et $SiCl_2$ ont été choisies pour recalculer les $H°_f$ (298K) et S°(298K) des 46 autres espèces, de proche en proche, en jouant avec les réactions. Leurs $H°_f$ (298K) et S°(298K) sont calculées au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, mis à part $SiCl_2$, qui n'est disponible qu'au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ. Ce travail nous a permis de remonter dans un premier temps aux enthalpies et entropies des 50 espèces à toutes les températures entre 298,15K et 2000K. Une régression polynomiale selon un polynôme NASA à sept coefficients a été réalisée pour les deux gammes de température 298,15-1000K et 1000-2000K.

Le résultat de l'équilibre thermodynamique d'un mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ dans un rapport molaire 1:1:10 obtenu avec la base reconstituée de Ge et Gordon est représenté à la figure suivante. Les résultats obtenus avec les deux autres bases (non présentés dans ce mémoire) sont similaires.

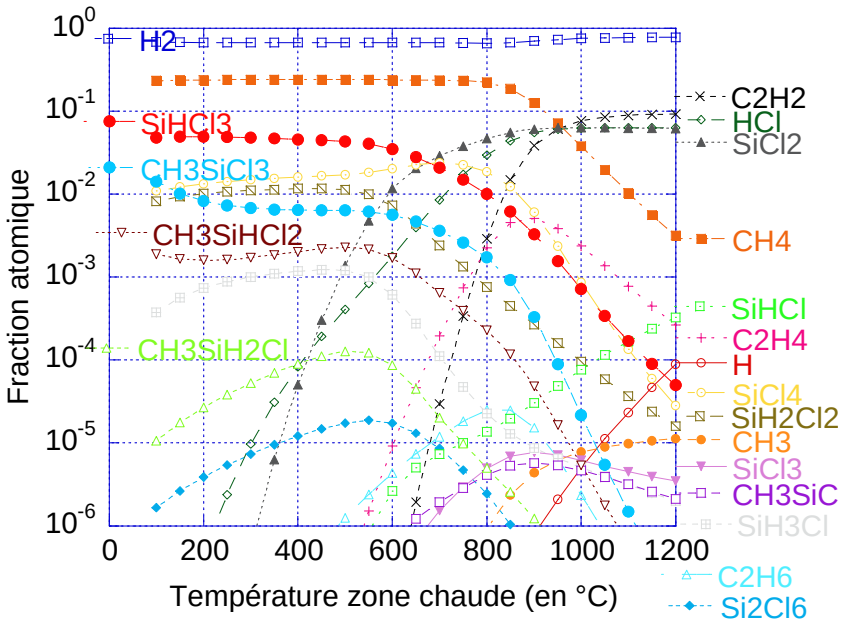


Figure II.13 – Evolution des fractions atomiques des différentes espèces en fonction de la température des gaz à l'équilibre thermodynamique avec un mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ dans un rappor molairet 1:1:10à P = 2kPa

2. Bases de données cinétiques

Nous avons privilégié l'emploi de données cinétiques calculées par des méthodes *ab initio* aux mêmes niveaux de théorie. En effet, les incertitudes d'évaluation entre les différents niveaux de théorie peuvent affecter le chemin réactionnel. Nous détaillerons ici quatre mécanismes, trois complets concernant la décomposition en phase homogène de précurseurs chlorosiliciés ou carbonés et un mécanisme complémentaire, décrivant la dépendance en pression des réactions unimoléculaires primordiales.

Mécanisme de Ge et Gordon [Ge 2010]

Ge et Gordon ont étudié le **mécanisme de décomposition de CH_3SiCl_3 dilué dans du H_2** à P_{totale} = 1 atm. Ce mécanisme met en jeu 50 espèces réparties de la façon suivante :

Nature espèces	C-H	C-H-Cl	Si-Cl	Si-H-Cl	Si-H-Cl-C
Nombre	**14**	5	6	6	**14**

Notons l'absence des espèces type disilane ou disilène alors que le nombre d'espèces carbo-chloro-siliciés décrites est important. Il n'y a pas d'espèces carbonées contenant plus de 2 atomes de carbone.

Les constantes cinétiques sont données à six températures différentes de 1000 à 2000K par pas de 200K, pour 103 réactions en sens direct et en sens inverse. Ge et Gordon estiment qu'à 1 atm, les constantes cinétiques associées à des réactions unimoléculaires sont dans le régime « haute

pression ». A partir de constantes cinétiques données aux différentes températures, un programme basé sur un ajustement selon une méthode des moindres carrés a été développé en collaboration avec Drieux pour déterminer les trois constantes cinétiques de la loi d'Arrhenius-Kooij (A, n et E_a) pour chacune des réactions.

Mécanisme de Swihart et Carr [Swihart 1998]

Su et Schlegel [Su 1993] ont effectué des calculs *ab initio* qui leur ont permis d'obtenir les structures, énergies et fréquences de vibrations des réactifs, produits et états de transition d'espèces chlorosiliciées. Swihart et Carr ont repris ces résultats puis ont résolu sous UNIMOL l'équation maîtresse des réactions unimoléculaires avec de l'**hydrogène comme gaz porteur.**

Nous ne reprenons dans notre base de données que 2 réactions de leur modèle :

- $SiHCl_3$ (+ M) <=> $SiCl_2$ + HCl (+ M)
- SiH_2Cl_2 (+ M) <=> SiHCl + HCl (+ M)

Les constantes cinétiques de ces réactions unimoléculaires sont exprimées dans le formalisme de Troe permettant ainsi de quantifier l'influence de la pression totale. Les constantes cinétiques inverses sont recalculées à partir de l'équilibre thermodynamique. Dans le cas de notre étude, ces données thermodynamiques sont celles déterminées à partir de la base de données de Ge et Gordon.

Mécanisme de Cavallotti et al. [Cavallotti 2014]

Ce mécanisme a été développé pour décrire **l'élaboration de dépôt de SiC à partir d'espèces chlorosiliciées et plus spécifiquement à partir de $SiHCl_3$.** Le modèle complet combine des phénomènes chimiques et de transport. Dans la publication, les résultats de modélisation 1D sont comparés aux cinétiques de dépôt mesurées dans un réacteur à paroi chaude de croissance épitaxique de SiC à partir d'un mélange **$SiHCl_3/C_2H_4/H_2$** (ratio 30:22,5:100).

Ce mécanisme est composé de deux sous-mécanismes :

- **Un mécanisme Si-H-Cl** repris pour l'essentiel des travaux de Ravasio *et al.* [Ravasio 2013], mais les **constantes cinétiques ont toutes été réévaluées au même niveau de théorie.**
- Un mécanisme Si−C−H repris des travaux de Danielsson *et al.* [Danielsson 2002], qui l'ont utilisé pour décrire l'évolution d'un mélange $SiH_4/C_3H_8/H_2$. Nous ne l'utiliserons pas dans notre travail car il est constitué d'un recueil de réactions calculées par différents auteurs à différents niveaux de théorie.

Le mécanisme proposé par Cavallotti est composé de 33 réactions exprimées selon une loi d'Arrhenius-Kooij dans le sens direct et indirect. Les données thermodynamiques ne sont pas fournies. Ce mécanisme regroupe 19 espèces dont :

Nature espèces	C-H	C-H-Cl	Si-Cl	Si-H-Cl	Si-H-Cl-C	divers
Nombre	0	0	8	7 dont **3 disilanes**	0	Si, SiH_2

Notons qu'il n'y a dans ce modèle aucune espèce de type Si-C-Cl ou Si-H-C-Cl et également aucune espèce carbonée.

Les différentes réactions élémentaires peuvent être regroupées dans 4 sous-mécanismes :

- Un mélange varié de réactions regroupant des réactions d'éliminations, addition élimination.

- Un mécanisme de deux réactions, avec la décomposition unimoléculaire de $SiHCl_3$ en $SiCl_2$ et HCl, et la réaction de $SiHCl_3$ avec HCl pour former $SiCl_4$ et H_2. Cette seconde réaction constitue une réaction bilan, qui expliquerait d'après leurs calculs la consommation de HCl par $SiHCl_3$ en phase gazeuse au-delà d'une certaine concentration de HCl. En effet, HCl attaque le Si et limite donc la vitesse de croissance du dépôt. Un abaissement de la quantité de HCl serait donc favorable à une vitesse de dépôt élevée.
- Un mécanisme décrivant l'interconversion de différentes espèces de type $Si_yH_xCl_{4-x}$. Ce mécanisme favorise lors des premières étapes la formation de disilane et disilène, des espèces qui joueraient le rôle d'intermédiaires réactionnels susceptibles d'affecter sensiblement la composition de la phase gazeuse. Cette idée a déjà été développée dans les travaux de Swihart et Carr [Swihart 1998] précédemment décrits. Notons que seules les réactions des travaux de Swihart relevant de la décomposition de $SiHCl_3$ sont reprises par Cavallotti *et al*. Les auteurs annoncent un écart de 10% sur les espèces les plus abondantes entre le mécanisme complet de Swihart et le mécanisme réduit qu'ils ont utilisé.
- Un mécanisme de réactions radicalaires en chaîne, initiées par des décompositions homolytiques et complétées par des réactions de propagations.

A l'exception des réactions mettant en jeux les espèces disilane ou disilène, les réactions prises en compte correspondent à celles décrites dans les travaux de Gordon et Ge.

Il n'y a pas d'expression de la dépendance vis-à-vis de la pression pour les constantes cinétiques. Le modèle est utilisé dans des conditions de pression entre 10kPa et 1 bar et de température entre 1550 et 1650°C. Dans ces conditions, les constantes cinétiques dépendantes de la pression pourraient être dans le régime fall-off ou basse pression. Les auteurs justifient la non-prise en compte de l'effet de la pression par le fait que celle-ci n'affectera que la concentration des espèces à l'entrée du réacteur, zone où les températures sont les plus faibles et les temps les plus courts. Leur zone d'intérêt est celle du dépôt, située bien plus en aval dans le réacteur où les températures sont élevées et constantes et où la phase gazeuse serait d'après eux proche de l'équilibre thermodynamique. La dépendance vis-à-vis de la pression ne serait donc pas nécessaire pour obtenir la concentration moyenne des espèces au centre du réacteur où le substrat est déposé.
Il ne semble pas raisonnable d'appliquer cette simplification dans nos conditions d'étude. En effet, les températures (<1100°C), les pressions (généralement 2kPa) la longueur de zone chaude et les temps de séjour sont plus faibles. L'influence de la cinétique et notamment l'effet de la pression totale devrait donc être plus sensible dans les conditions de nos travaux.

Mécanisme de Norinaga et Deutschmann [Norinaga 2007].

Norinaga et Deutschmann ont réalisé une étude expérimentale et numérique du dépôt de carbone par CVD à partir d'hydrocarbures comme l'éthylène, l'acétylène et le propylène à 900°C pour des pressions totales comprises entre 2 et 15kPa. La base de données cinétiques et thermodynamiques des hydrocarbures comprend 227 espèces et 827 réactions. Elle a été reconstruite à partir des différentes sources de la littérature pour simuler la pyrolyse d'hydrocarbures légers ce qui en fait un mécanisme parfaitement adapté à notre étude.
Les espèces telles que C≤6 et les réactions associées ont été reprises et mises dans un format compatible avec nos programmes de simulation. Les constantes cinétiques en sens direct sont

exprimées selon des lois d'Arrhenius-Kooij. En sens indirect, elles sont calculées à partir des données thermodynamiques fournies. La dépendance par rapport à la pression est exprimée dans le formalisme de Troe. Nous avons ajouté à cette base l'effet de la pression sur la réaction de décomposition unimoléculaire de C_3H_8 décrite par Tsang [Tsang 1988].

3. Modèle 0D

Un modèle cinétique 0D isotherme et isobare a été développé afin de prendre en compte les réactions définies dans la base de données cinétiques, à une température et une pression données. Il ne tient compte ni des équations de transport, ni de la géométrie du réacteur. **Notons que ce modèle ne concerne que les réactions en phase homogène.**
Les données d'entrée du modèle sont :

- La température du gaz
- La pression totale dans l'enceinte (fixée à P_{totale} = 2kPa dans ce travail)
- La composition du mélange initial $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$
- Les bases de données cinétiques. Nous avons décidé d'assembler les différents mécanismes afin de simuler aux mieux les conditions expérimentales :
    - pour l'évolution des espèces chlorosiliciées : le mécanisme de Cavallotti (**utilisation des cinétiques directes et des cinétiques indirectes sans faire appel aux données thermodynamiques)**
    - pour l'évolution des espèces carbonées : le mécanisme de Norinaga et Deutschmann (utilisation des cinétiques en sens direct et calculs des cinétiques en sens indirect à partir des données thermodynamiques)
    - pour l'effet de la pression sur les espèces chlorosiliciées : mécanisme de Swihart dans le sens direct ; **en sens indirect, utilisation des données thermodynamiques de Gordon et Ge ou directement de la constante cinétique inverse de Cavallotti.**

La base de données cinétiques de Ge et Gordon a également été utilisée pour décrire la décomposition du système CH_3SiCl_3/H_2 en introduisant l'influence de la pression sur la réaction unimoléculaire décrite dans les travaux de De Jong *et al* [De Jong 1995]. Ces résultats ne sont pas présentés dans ce mémoire.

4. Modèle 0D plugflow

Un modèle 0D de type Plugflow a également été développé. Ce type de modèle est en général utilisé pour simuler les réactions chimiques au sein d'un réacteur cylindrique en flux continu, dans lequel la diffusion du gaz est lente vis-à-vis de la vitesse d'écoulement. **Il n'y a aucun phénomène de transport pris en compte dans ce modèle.**
Le modèle plugflow peut être représenté comme une somme de réacteurs 0D mis en série : la composition initiale du réacteur N est fixée par la composition finale du réacteur N-1 obtenue après évolution durant un temps de séjour t_s et une température T. La composition du réacteur N-1 n'est pas affectée par l'évolution de la composition du réacteur N.
Le profil de température utilisé dans le modèle plugflow (figure IV.21) est repris des travaux de Descamps [Descamps 1999] et Ros [Ros 2011]. Il a été déterminé expérimentalement sur l'ensemble

de la zone chaude du réacteur et extrapolé à 300K pour les zones froides. A partir de ce profil, il est possible de calculer entre deux positions proches dans le réacteur un temps de séjour et une température moyenne. Ces deux paramètres, calculés à N positions dans le réacteur vont définir les conditions d'évolution des N réacteurs virtuels.

VII. Conclusion

Les différents paramètres étudiés dans ce travail sont la température de la zone chaude, la pression totale, le temps de séjour, la composition de la phase gazeuse initiale et le rapport S/V.
Comme nous avons pu le constater dans le chapitre I, les mécanismes réactionnels de la CVD/CVI de SiC sont contrôlés par le choix des conditions opératoires et il convient d'être prudent lorsqu'on compare les résultats expérimentaux de différents auteurs : les jeux de paramètres considérés sont souvent différents ou pas directement comparables, surtout lorsque les géométries des réacteurs ou le type de chauffage (paroi chaude ou paroi froide) sont différents. Même si les conditions semblent comparables, la définition de certains facteurs, tels le temps de séjour (lié à la définition d'une zone chaude ou zone réactionnelle) ou la température (des parois du réacteur, du substrat, du gaz), repose sur des considérations parfois arbitraires. Il est alors difficile de transposer ces paramètres d'un réacteur à un autre.

C'est pourquoi la définition et le contrôle des paramètres opératoires ont fait l'objet d'une attention particulière. Les gammes de température et de temps de séjour sont comparables pour l'ensemble des expériences de cette étude. Pour garantir le contrôle des paramètres et la répétabilité des expériences présentées dans ce mémoire, des vérifications périodiques ou systématiques des instruments et des résultats issus d'expériences de référence ont été réalisées.
Sur ces bases, une étude expérimentale multi-instrumentée est proposée pour décrire l'évolution de chacun des systèmes de précurseur (figure II.14). Une étude cinétique (mesure gravimétrique *in situ*) et des analyses physico-chimiques des dépôts (par différentes techniques spectroscopiques) seront menées. Une originalité de ce travail tient dans l'association d'une analyse quantitative des espèces stables de la phase gazeuse en sortie de réacteur (par une méthode IRTF *ex situ)* avec une étude numérique pour le suivi des radicaux notamment.

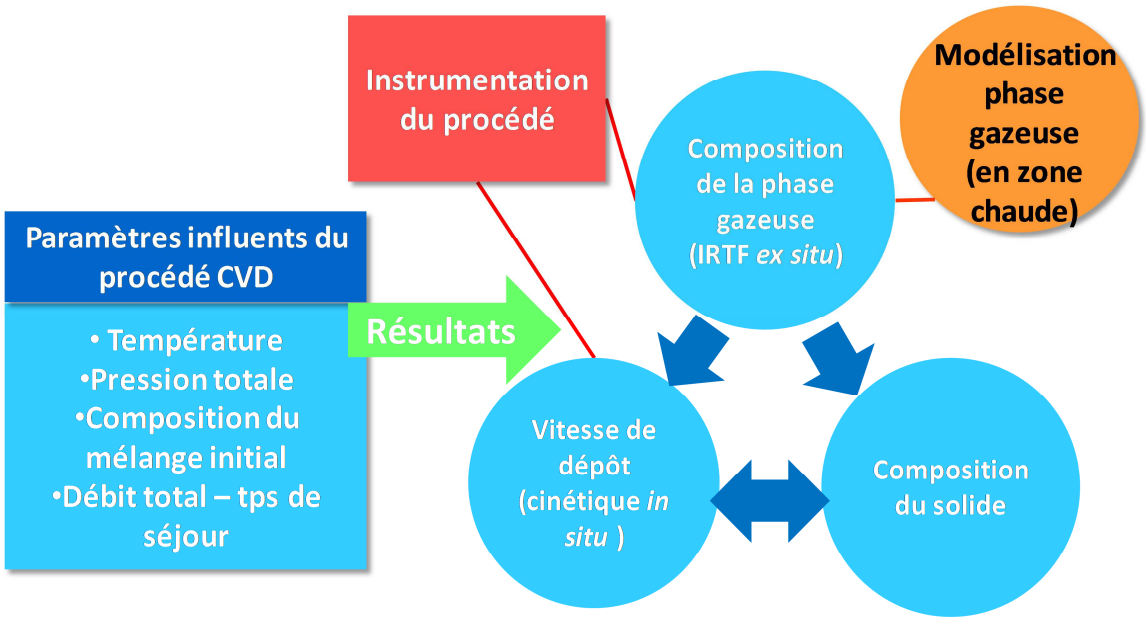


Figure II.14 – Illustration de la démarche proposée pour étudier chacun des systèmes de précurseur

Chapitre III

Etude de la cinétique de dépôt et analyse du solide

I. Evolution de la cinétique et de la composition élémentaire des dépôts pour une composition gazeuse de référence en fonction de Q_{total}, t_s, T et P_{totale} 109

1. Evolution en fonction du débit total 109
2. Evolution en fonction du temps de séjour 110
3. Evolution en fonction de la température 111
4. Evolution en fonction de la pression totale 117
5. Synthèse et discussion 119

II. Evolution de la cinétique de dépôt avec différentes compositions gazeuses en fonction de Q_{total}, t_s, T et P_{totale} 125

1. Ordres partiels apparents 125
   i. Influence de la pression partielle de $SiHCl_3$ 126
   ii. Influence de la pression partielle de C_3H_8 130
   iii. Influence de la pression partielle de H_2 132
   iv. Effet de l'ajout de HCl 135
   v. Essais supplémentaires 136
2. Influence de la composition du gaz et du débit total 137
3. Influence de la composition des gaz et de la pression totale 141
4. Influence de la composition initiale et de la température 142
5. Synthèse et discussion 154
   i. Orientation préférentielle du dépôt 154
   ii. Effet d'hystérésis dans le régime de dépôt RCC2 158
   iii. Transitions de cinétiques et de composition du dépôt 159

III. Conclusion 168

L'objectif de ce chapitre est de décrire les différents régimes de dépôt du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ obtenus dans des conditions classiques d'infiltration de SiC : les vitesses de prise de masse sont étudiées en fonction d'un vaste ensemble de paramètres d'élaboration. La qualité des dépôts réalisés est quantifiée par différentes analyses physico-chimiques : la morphologie, la composition chimique et la structure sont les principaux aspects étudiés.
Cet ensemble de méthodes de caractérisation complémentaires est employé afin de corréler les différentes informations obtenues aux résultats de cinétique.

Dans un premier temps, l'étude se focalise sur le système chimique $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à une composition du mélange gazeux initial injecté dans le réacteur : $\alpha = Q(H_2)/Q(SiHCl_3) = 10$, $\beta = Q(SiHCl_3)/Q(C_3H_8) = 1$ et $\gamma = \alpha*\beta = Q(H_2)/ Q(C_3H_8) = 10$. Cette composition sera qualifiée de référence pour le reste de cette étude. Afin de distinguer les régimes limités par les réactions chimiques ou le transfert de masse, l'évolution des vitesses de dépôt en fonction du débit total est présentée. C'est ensuite au tour du paramètre de température d'être évalué. L'évolution de la vitesse de dépôt est représentée dans des diagrammes d'Arrhenius afin d'obtenir les énergies d'activation associées aux régimes limités par les réactions chimiques. L'influence de la pression totale sur les cinétiques de dépôt est également évaluée. Une synthèse des changements de composition en fonction du temps de séjour, de la pression et de la température est proposée. Ces résultats sont discutés en regard des résultats de l'étude du système MTS/H_2.

Dans un deuxième temps, la composition initiale de la phase gazeuse est modifiée afin d'étudier son influence sur les cinétiques de dépôt. Cela se traduit d'abord par l'étude des ordres réactionnels apparents des différents réactifs. Cette étude permet d'effectuer des changements de ratio C/Si de la phase gazeuse injectée (appelé C/Si_{gaz} dans le reste de l'étude) afin d'essayer notamment de faire varier la composition du dépôt. Enfin, l'évolution de la vitesse de dépôt pour différentes compositions de phase gazeuse a été suivie en faisant varier tour à tour les trois paramètres suivants : le débit total, la température et la pression totale. Dans chacune de ces études, l'analyse du dépôt est présentée en regard des résultats de cinétique.

I. Evolution de la cinétique et de la composition élémentaire des dépôts pour une composition gazeuse de référence en fonction de Q_{total}, t_s, T et P_{totale}

Les différents essais présentés dans ce chapitre ont été réalisés pour une composition de référence du mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ de α=10 γ=10 et rapport initial de la phase gazeuse C/Si_{gaz}=3. Cinétique et composition élémentaire seront présentées de concert dans chaque étude.

1. Evolution en fonction du débit total

L'influence du débit total des gaz (Q_{total}) sur la vitesse de dépôt a été étudiée pour 4 températures. Les résultats sont représentés dans la figure III.1.

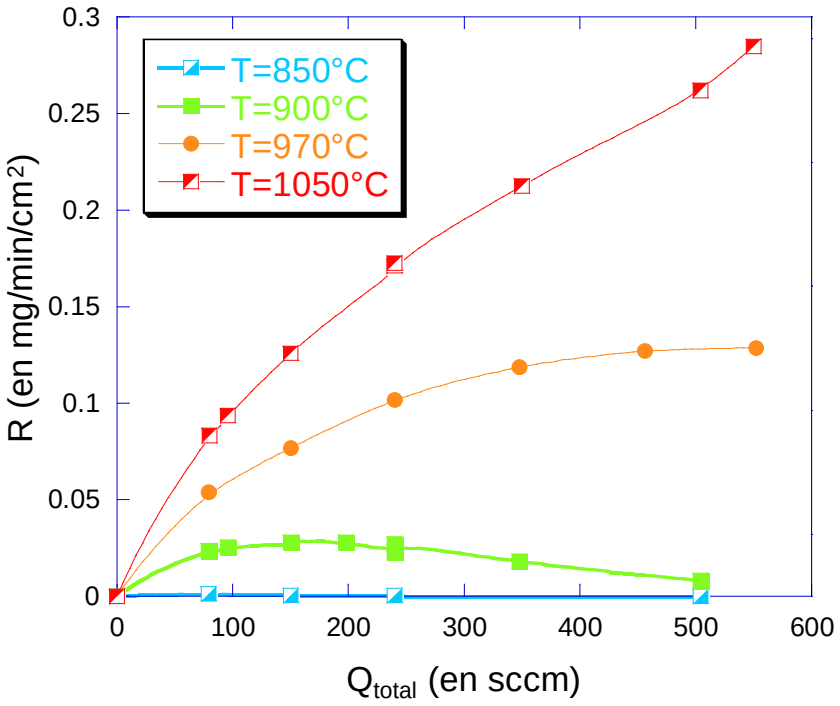


Figure III.1 – Evolution de la vitesse de prise de masse en fonction du débit total des gaz. Chaque courbe correspond à une température. Les conditions conservées au cours de l'essai sont P_{totale} = 2kPa et avec la composition du mélange initial de référence. (Essais 37, 39 et 43)

A T = 850°C, un dépôt est enregistré seulement pour le débit de 85 sccm. Au-delà, les vitesses enregistrées sont quasi nulles. La température est trop faible et le temps de séjour des réactifs en zone chaude semble trop court pour qu'un dépôt soit possible.

A T = 900°C, un comportement singulier est observable : la vitesse de dépôt augmente avec le débit total jusqu'à 200 sccm puis diminue au-delà. L'augmentation de débit s'accompagne d'une diminution du temps de séjour de 0,36s à 0,05s pour la gamme de débit étudiée. Un temps de séjour de 0.12s marque la transition entre les deux domaines. La diminution de la vitesse à Q_{total} croissant est vraisemblablement liée à la décomposition insuffisante des réactifs avec le temps de séjour. L'augmentation de la vitesse avec Q_{total} pour un faible débit peut, elle, marquer une transition entre le régime de transfert de masse et le régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques hétérogènes.

A 970°C, la vitesse de dépôt augmente avec le débit total avant de se stabiliser à partir de 350 sccm. Le régime de dépôt semble dans ce cas contrôlé par les transferts de masse à faible débit, puis par les réactions chimiques à débit plus élevé.
A 1050°C, la vitesse croît rapidement avec le débit total, presque linéairement, même aux forts débits. Le système semble être en régime limité par le transfert de masse sur l'ensemble du domaine étudié.

2. Evolution en fonction du temps de séjour

Afin de compléter l'étude précédente sur les limitations des régimes cinétiques, la vitesse de dépôt est mesurée pour différents débits totaux dans deux réacteurs de diamètres différents (∅ = 35 mm et 100 mm). Ainsi, entre les deux essais, les flux molaires injectés peuvent être conservés dans les deux réacteurs alors que la vitesse des gaz dans le réacteur, elle, change. Cela a pour effet de modifier le temps de séjour des gaz dans la zone chaude réactionnelle. Les résultats sont représentés à la figure III.2.

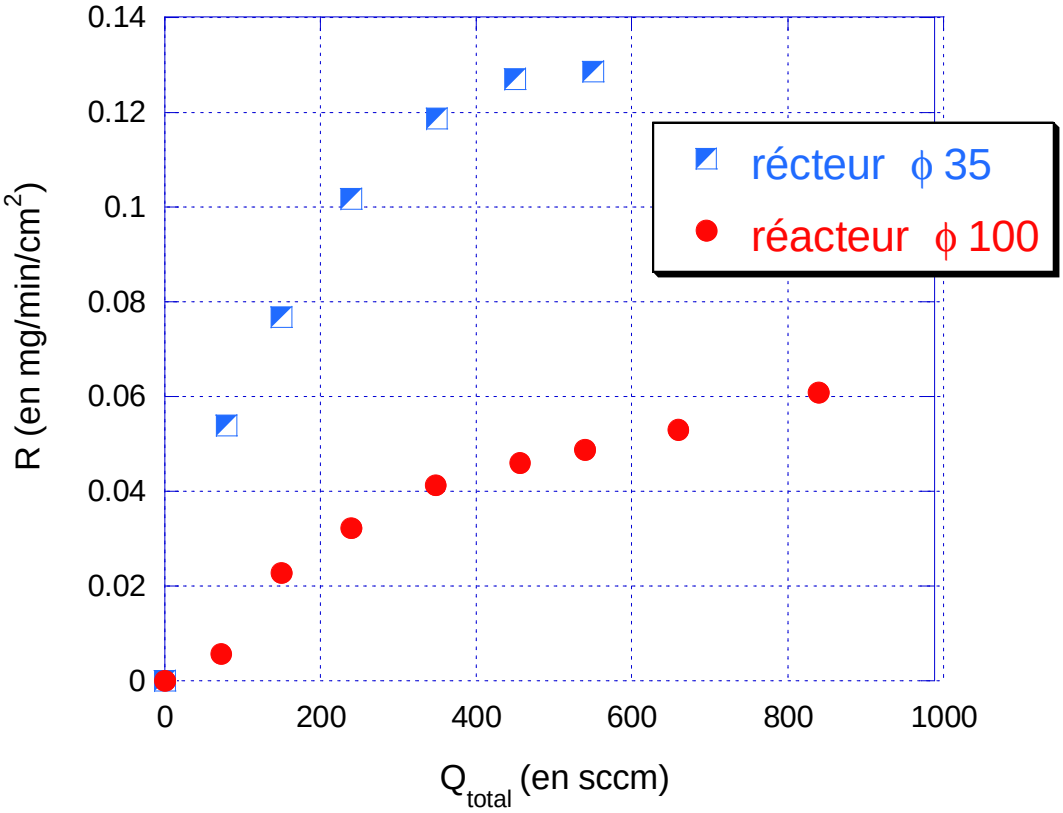


Figure III.2 – Evolution de la prise de masse en fonction du débit total des gaz dans la zone réactionnelle. Les conditions conservées au cours de l'essai sont T=970°C, P_{totale} = 2kPa, et la composition de référence. En bleu, les essais à faible temps de séjour ont été réalisés sur le réacteur Φ35 de diamètre 35mm. En rouge les essais au temps de séjours les plus élevés ont été obtenus sur le réacteur Φ100, de 100mm de diamètre. (Essais 37 et 52)

La figure III.2 montre que la vitesse de dépôt augmente non seulement avec l'augmentation de débit total, lorsque le diamètre du réacteur est fixe (∅=100cm), mais également lorsque la vitesse des gaz augmente à flux molaire entrant constant. C'est la définition d'un régime de dépôt limité par les transferts de masse de type diffusif [Morosanu 1990].

Ces débits totaux peuvent être convertis en temps de séjour. La vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour est représentée à la figure III.3.
La continuité des deux courbes cinétiques entre les deux réacteurs démontre que les paramètres d'élaboration sont raisonnablement maitrisés. Décrivons là des faibles temps de séjour vers les temps de séjour plus élevés. Les très faibles temps de séjour (<0,05s) n'ont pu être atteints à cause de la limitation des débitmètres massiques. La vitesse de dépôt est stable, aux faibles temps de séjour compris entre $0,05<t_s<0,07$s, c-a-d aux forts débits dans la figure III.3, ce qui traduit une limitation par les réactions chimiques. La vitesse de dépôt chute fortement lorsque t_s augmente, au-delà de cette valeur. Cette diminution s'explique là encore par la limitation de la cinétique de dépôt par les transferts de masse.
Le dépôt a été analysé par spectroscopie d'électrons Auger : à t_s=0,5, le dépôt est stœchiométrique alors qu'à t_s= 5s, il semble légèrement excédentaire en carbone, un résultat confirmé par l'analyse en spectroscopie Raman.

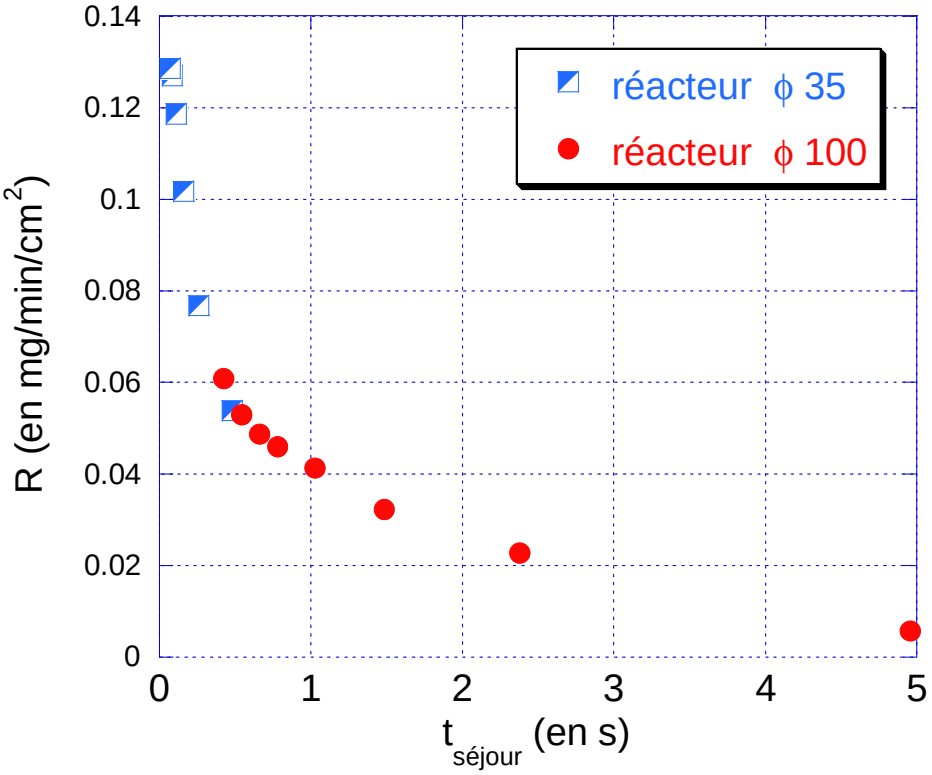


Figure III.3 – Evolution de la prise de masse en fonction du temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle. Les conditions sont identiques à celles décrites en figure 2. (Essai 37 et 52)

3. Evolution en fonction de la température

L'influence de la température sur la cinétique de dépôt est représentée sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius avec une courbe Ln(R) (R la vitesse de dépôt en $mg.min^{-1}.cm^{-2}$), en fonction de 1000/T (figure III.4). La courbe obtenue présente différents domaines plus ou moins linéaires dont les pentes permettent de déterminer les énergies d'activation apparentes E_a correspondant aux différents domaines cinétiques.
Un premier domaine est observé à basse température entre 825 et 875°C : la vitesse de dépôt augmente avec la température. L'énergie d'activation moyenne est de 365 +/- 34 $kJ.mol^{-1}$.

Un second domaine est observé aux températures intermédiaires, entre ≈880 et ≈930°C où la vitesse de dépôt augmente rapidement avec la température. Un phénomène d'hystérésis est observable entre les mesures effectuées en augmentant la température ou en la diminuant. Cet essai a été répété et à conduit aux mêmes observations. Ce phénomène d'hystérésis a également été observé pour le système MTS/H_2 à des températures plus basses [Papasouliotis 1996] ou à pression atmosphérique [Fitzer 1969]. L'énergie d'activation moyenne est d'environ 1150 kJ.mol^{-1} lorsque la température diminue et de 1000 kJ.mol^{-1} lorsque la température augmente. Ce sont des valeurs particulièrement élevées qui pourraient être dues à la limitation par des réactions chimiques à la fois en phase homogène et hétérogène

Un troisième domaine est observé à haute température entre 950 et 1100°C : la vitesse de dépôt continue d'augmenter légèrement avec la température. L'énergie d'activation moyenne est de 109±11 kJ/mol, valeur nettement moins élevée que dans le second domaine de température, mais suffisamment pour penser que la vitesse de dépôt pourrait être toujours contrôlée, au moins en partie, par les réactions chimiques.

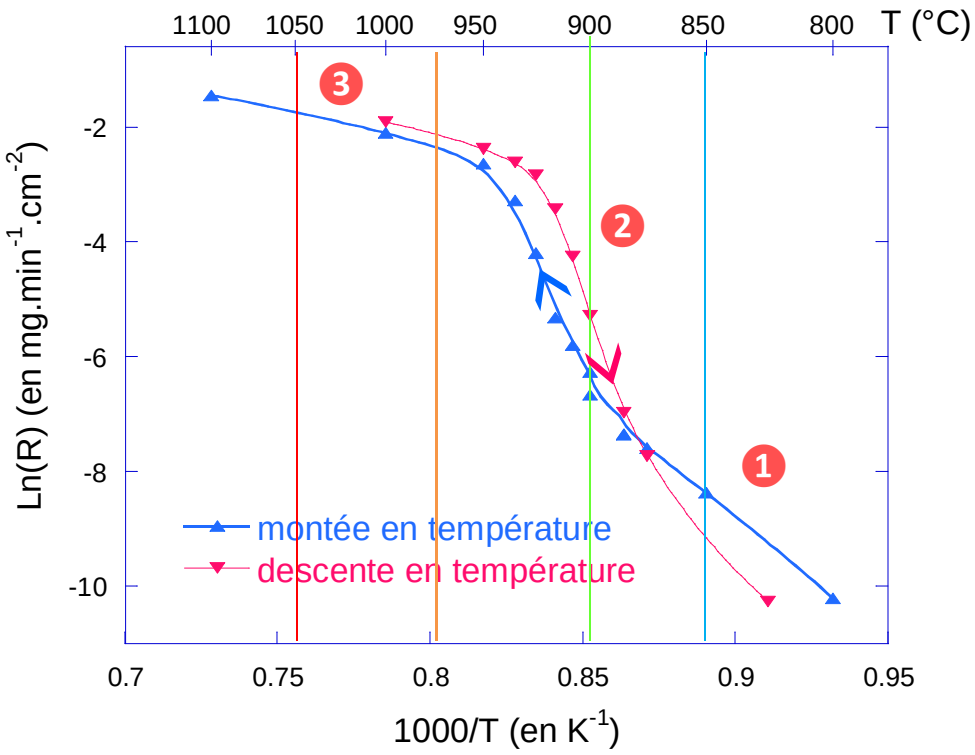


Figure III.4 – Diagramme d'Arrhenius du mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ avec 825<T<1100°C, P=2kPa la composition est celle de référence, et les débits sont égaux à Q_{SiHCl3} = 20 sccm, Q_{C3H8}= 20 sccm et Q_{H2}=200 sccm pour Q_{total}=240 sccm. Les mesures sont réalisées en montée puis en descente en température, au cours d'une même expérience. Les droites verticales marquent les températures explorées lors de l'étude en fonction du débit total présentée en figure III.1 (Essai 40)

La figure III.5 présente l'évolution de la composition du dépôt en fonction de la température d'élaboration.

Les vitesses de dépôts peuvent être très faibles, notamment à basse température comme le montre la coupe des échantillons. Les analyses par microsonde X et microspectroscopie Raman se limitent donc aux dépôts suffisamment épais élaborés pour des durées typiques de dépôt de 10 à 30 min. Ainsi, seuls les dépôts élaborés à des vitesses R (en $mg.min^{-1}.cm^{-2}$) telles que ln (R) > 4 (figure III.4) sont analysables par ces deux méthodes de caractérisation.
Il est à noter que les dépôts associés aux basses températures ne peuvent être exploités par spectroscopie Raman à cause d'un fort phénomène de fluorescence entrainant une augmentation du fond continu au détriment des pics Raman. Cette fluorescence s'explique au moins en partie par la présence d'une quantité significative d'oxygène dans le dépôt. A cette température, les très faibles vitesses de dépôt peuvent conduire à l'incorporation d'oxygène en quantité significative, même avec un faible taux de fuite du réacteur. Il n'est pas impossible que ces dépôts contiennent également de l'hydrogène qui peut aussi induire de la fluorescence.
L'épaisseur des couches, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres seulement, ne permet pas avec la microsonde X de conclure quant à la composition chimique exacte du dépôt : a cause de la largeur de la zone d'analyse (environ un micron), largement supérieure à l'épaisseur supposée des couches, seule une moyenne de composition atomique des différentes couches élaborées à basse température est accessible. Voici les valeurs obtenues à basse température :

- 50-45 % at. de silicium
- 5-6% at. d'oxygène
- 1 à 2% a.t. de chlore
- 45 % at. de carbone. La quantité de carbone est déterminée par différence des 3 autres éléments. Si l'hydrogène, non analysable par cette technique, est présent en forte quantité à basse température, la quantité de carbone déduite sera donc surestimée.

De par l'analyse simultanée des couches élaborées à différentes températures, les quantités locales d'oxygène et de chlore peuvent être sous-estimées pour les couches les plus fines élaborées à basse température.

A partir de 935°C, une bande large et mal définie apparait entre 400 et 600 cm^{-1}. Elle est attribuée au silicium et dans un état amorphe. On distingue très nettement les modes optiques transverses TO (à 790 cm^{-1}) et longitudinaux LO (à 880 cm^{-1}) de la phase SiC. Lorsque la température augmente, la diminution de la bande large vers 500 cm^{-1} indique la progressive disparition de la phase de silicium libre dans le dépôt tandis que la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics du SiC traduisent une augmentation de la taille des cristallites. Le rapport atomique Si/C variant de1,21 à 1,06 confirme l'excès de Si libre dans cette gamme de température. Notons que la quantité d'oxygène détectée dans le dépôt en microsonde X est inférieure au % tandis que le chlore n'est pas détecté.
Aux plus hautes températures, les pics TO et LO de SiC sont mieux définis et leurs intensités augmentent : la phase SiC est alors mieux cristallisée avec des grains de taille plus importante. Entre 350 et 620 cm^{-1}, le spectre semble se creuser, indiquant l'élimination possible d'un léger excèdent de silicium libre lorsque la température d'élaboration augmente. Les bandes larges qui semblent apparaitre en dessous de 400 cm^{-1} sont des modes acoustiques de SiC. Le rapport atomique Si/C est de 0,99, confirmant la présence de SiC pur à ces hautes températures. La quantité d'oxygène est toujours négligeable en microsonde X dans ces conditions et le chlore n'est pas détecté.

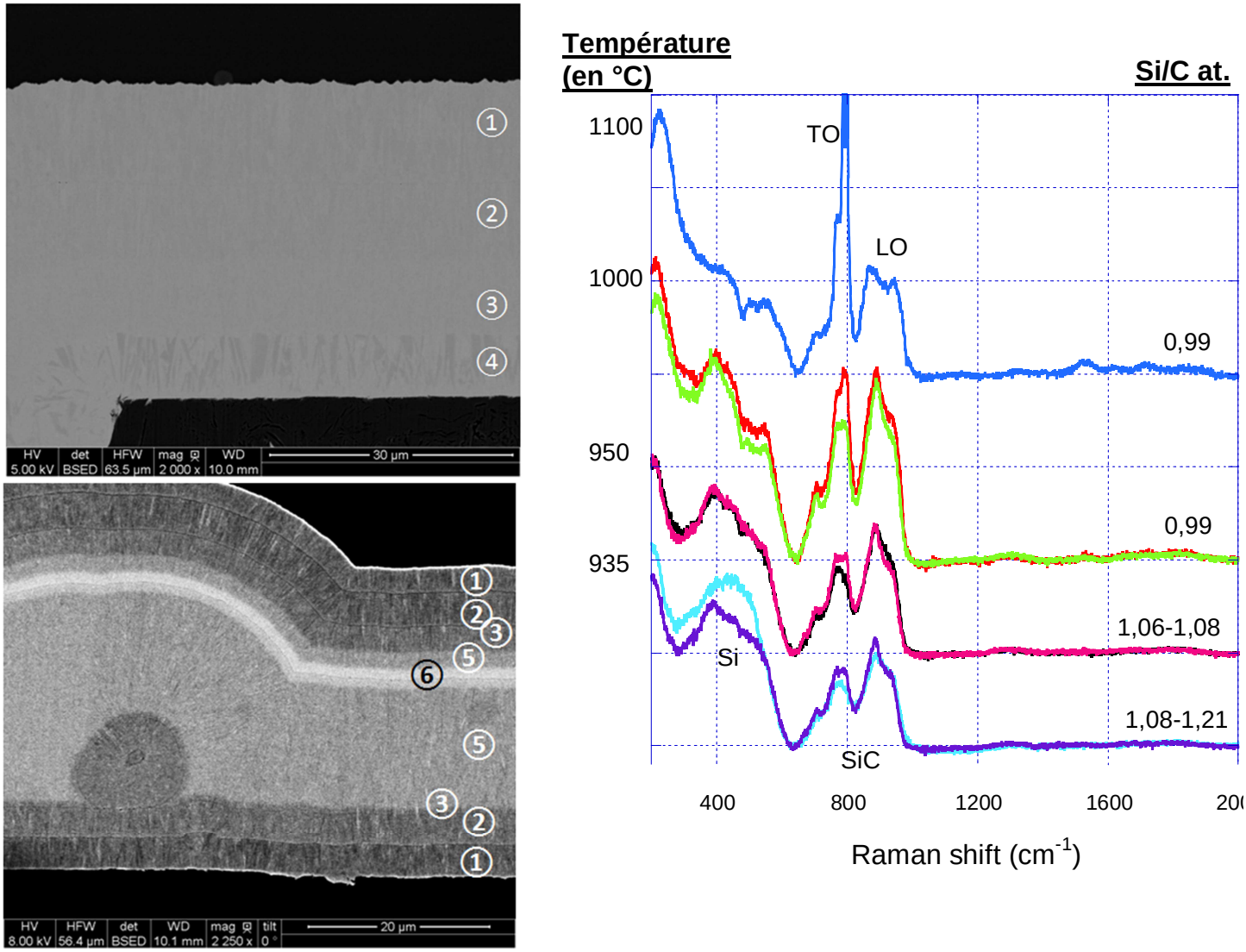


Figure III.5 – Avec des analyses en section transverse, Evolution de la morphologie, de la composition atomique et de la structure des dépots élaborés à différentes températures à P_{totale}=2kPa ① T=1100°C ②T=1050°C ③T=1000°C ④T=970°C ⑤T=950°C⑥T≤900°C (Essais 26,32 et 40)

Avec l'augmentation de la température d'élaboration, des changements de largeur à mi-hauteur et d'intensité du pic TO de SiC sont observés. Ce phénomène traduit une diminution du désordre local et donc une amélioration de la cristallinité de SiC avec l'augmentation de température. Le mode TO du SiC_{β} présente deux composantes : TO_2 apparait à 796cm^{-1} dans les polytypes de SiC alors que le pic TO_1 se déplace en fonction du pourcentage de plans hexagonaux dans la structure. Le caractère hexagonal s'explique en réalité par la présence de défauts sous la forme de fautes d'empilement, qui perturbent les règles de sélection Raman et créent une levée de dégénérescence.

Une inversion de l'intensité relative des pics TO et LO est observable avec l'augmentation de la température. Cela peut être attribué à des changements de la taille des cristallites et de leur orientation préférentielle, notamment vers une croissance de colonnes parallèles entre elles avec l'augmentation de la température comme on peut le voir sur les clichés MEB en figure III.5.

La morphologie de surface de deux couches élaborées à 970 et 1100°C est présentée à la figure III.6. Dans le régime haute température, la morphologie est rugueuse voire facettée.

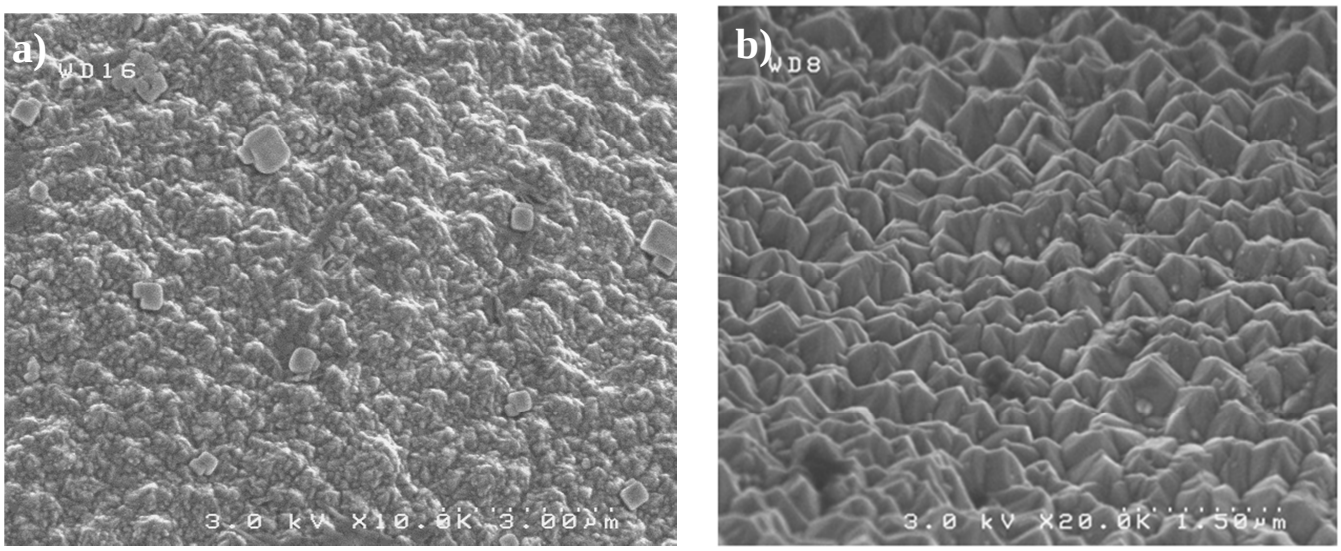


Figure III.6 – morphologie en surface d'une couche élaborée a) T=970°C et b) à T=1100°C (Essai 40 et 75)

Un dépôt élaboré à 970°C a été analysé par DRX (figure III.7).

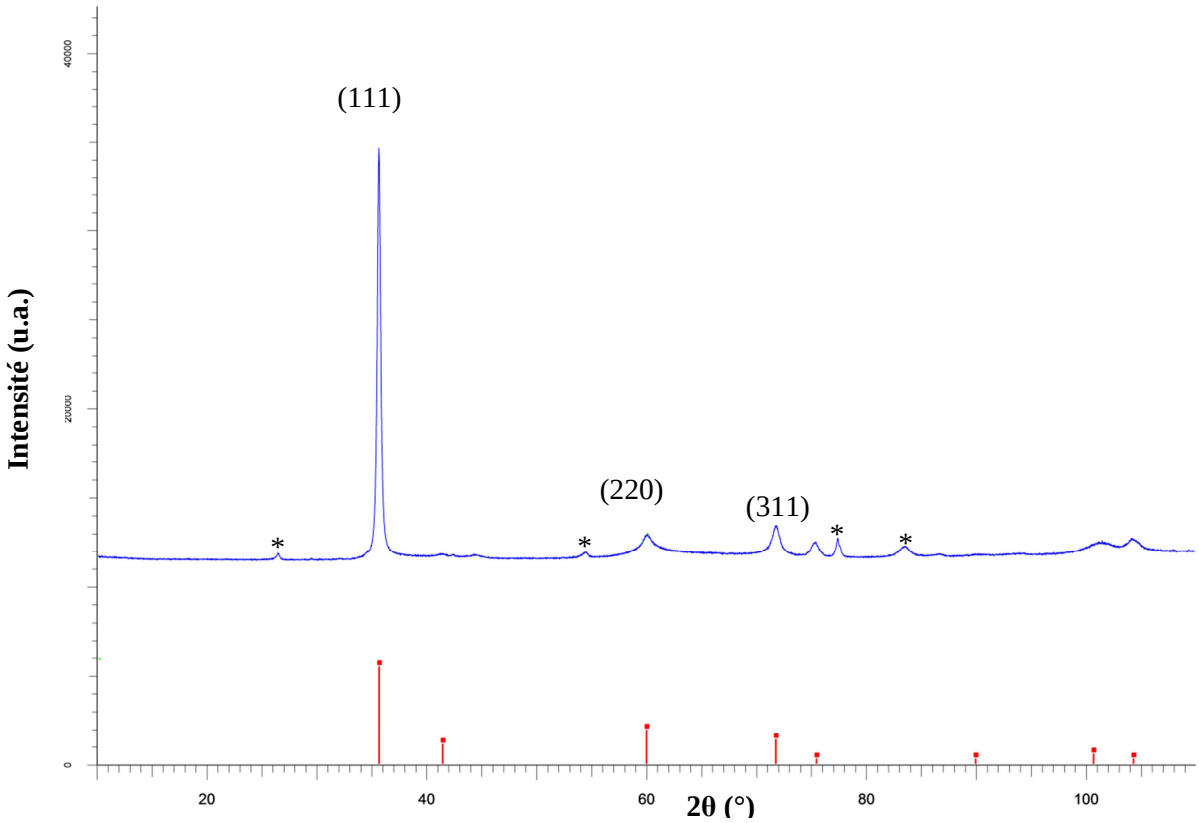


*Figure III.7 – En bleu, diffractogramme des rayons X du dépôt élaboré à partir d'un mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ $\alpha=10$ $\beta=1$ $Q_{total}=240$ sccm à T=970°C et P=2kPa. En rouge, les pics de SiC de la base de données JCPDF, * substrat de graphite (Essai 75)*

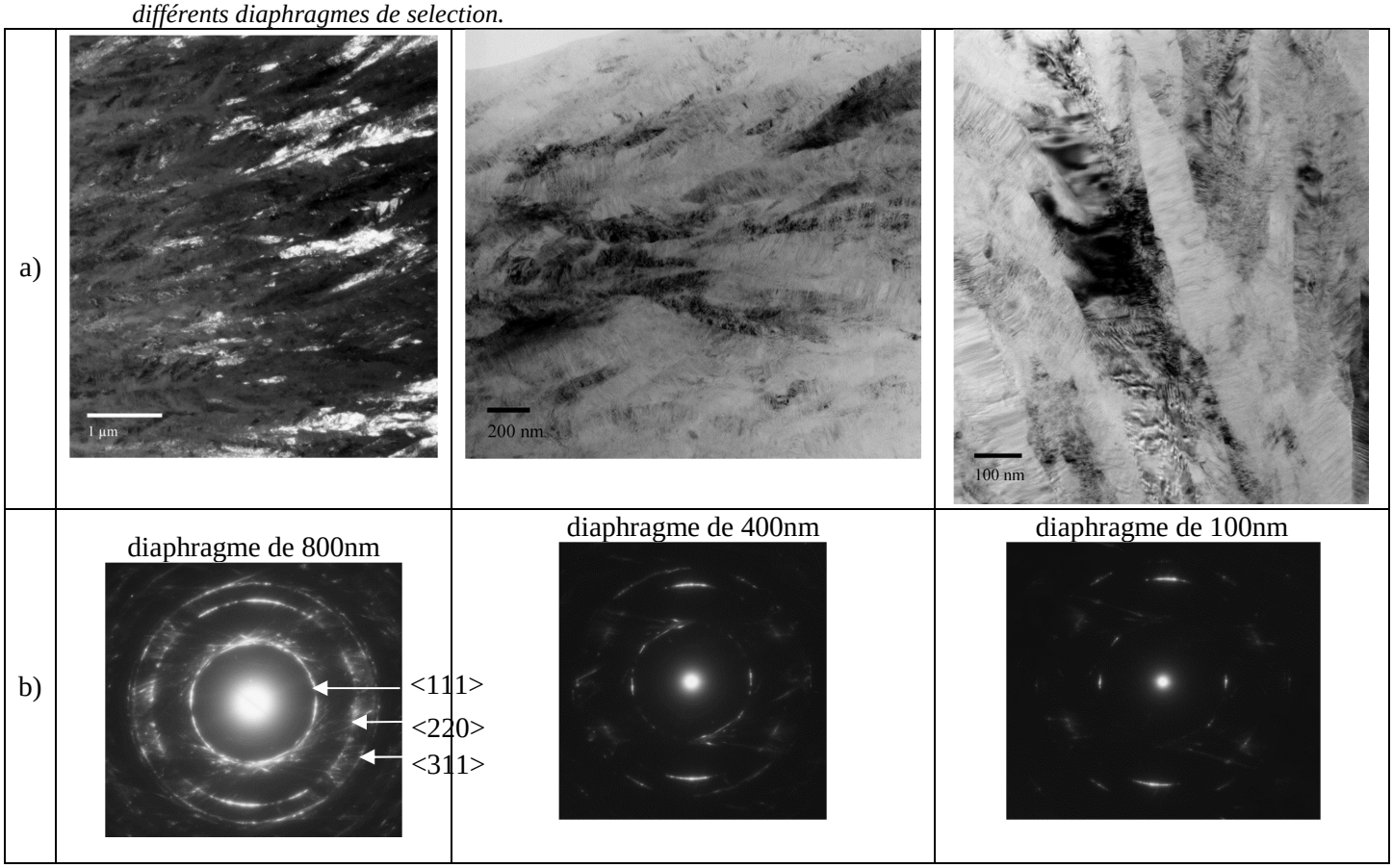
Le diagramme DRX indique une phase unique de SiC_β. Les coefficients de texturation TC_{hkl} ainsi que les tailles moyennes apparentes des cristallites D sont présentés dans le tableau suivant.
Les valeurs de TC_{hkl} regroupées dans le tableau III.1 indiquent une orientation préférentielle selon l'axe <111>.

Tableau III.1 – coefficients de texturation et taille moyenne apparente des cristallites selon les différents plans hkl obtenues par analyse du diffractogramme présenté en figure III.7

hkl	TC_{hkl}	D (en nm)
111	1,39	26
220	0,61	8
311	0,99	14

Le même échantillon que celui étudié par DRX (P_{totale}=2kPa, T=970°C, α=10, C/Si_{gaz}=3) été aminci par décapage ionique puis observé au Microscope Electronique à Transmission (MET). Les clichés (mode fond clair, fond noir et diffraction) sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau III.2 – a)clichés MET en fond noir et fond clair. b) Cliché de diffraction électronique avec différents diaphragmes de selection.



Les clichés réalisés en fond clair et fond noir <111> permettent d'observer la croissance colonnaire des cristallites de SiC dans l'axe du dépôt, à l'origine de la texture de la texture <111>. Les fautes d'empilements sont distinguables suivant la direction <111> dans l'axe des colonnes, conformément à ce qui est classiquement observé dans le cas de SiC élaboré par CVD à partir du système MTS/H_2 [Schamm 1991] [Chu 1992] [Kim 1999][Oh 2001][Reznick 2003].
Les clichés de diffraction électronique révèlent les anneaux de diffraction correspondant aux réflexions <111>, <220> et <311> du carbure de silicium. La diminution du diamètre du diaphragme de 800 à 400 puis 100nm se traduit par le passage d'anneaux de diffraction, traduisant une désorientation des cristallites les uns par rapport aux autres à des taches de diffraction isolées, pour un nombre limité de cristallites.

4. Evolution en fonction de la pression totale

Les résultats de l'influence de la pression totale sur la cinétique de dépôt et sur sa composition sont présentés à la figure III.8.

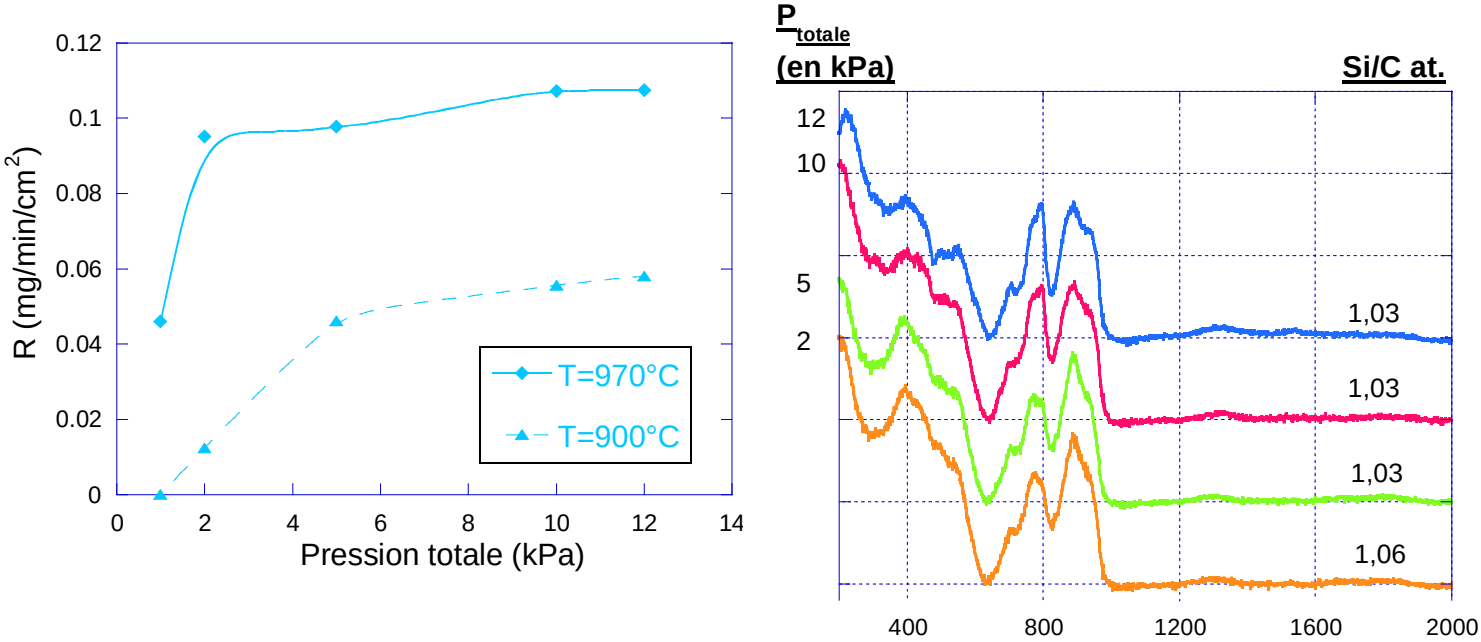


Figure III.8 – a) Evolution de la cinétique de dépôt en fonction de la pression totale pour un mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ avec la composition fixée à α=10 et β=1, T=970°C et 900°C et Q_{total}=240 sccm. b) Evolution de la composition du dépôt en fonction de la pression totale à T=970°C (Essai 44)

A T = 970°C, la vitesse de dépôt augmente avec la pression totale entre 1 et 2kPa, ce qui est généralement caractéristique d'un régime limité par la cinétique chimique (figure III.8.a). Au-delà de 2kPa, la vitesse de croissance ne semble plus dépendre de la pression totale, en adéquation avec un régime limité par les transferts de masse. L'analyse du solide traduit la présence de deux types de dépôt, à basse pression il est excédentaire en silicium (rapport Si/C at. = 1,12) et le spectre Raman est fluorescent puis à partir de 2kPa, il devient proche de la stœchiométrie, avec une légère diminution de silicium libre dans le dépôt lorsque la pression augmente (figure III.8.b). A 900°C, la vitesse augmente aussi avec la pression totale mais jusqu'à 5 kPa, contre 2kPa à T=970°C. A 900°C et 12 kPa, le solide est constitué d'un co-dépôt de silicium libre et de SiC peu cristallisé (résultats non représentés). A plus basse pression le spectre Raman est fluorescent. L'évolution de la composition en fonction de la pression semble indiquer que le dépôt contient d'autant plus de silicium que la pression est élevée, une évolution inverse à celle de 970°C.

Il est donc intéressant de conjuguer l'effet de la pression et celui de la température sur une plus grande plage de mesure. Les diagrammes d'Arrhenius obtenus à différentes pressions totales 1, 2, 5 et 10 kPa sont représentés sur la figure III.9.

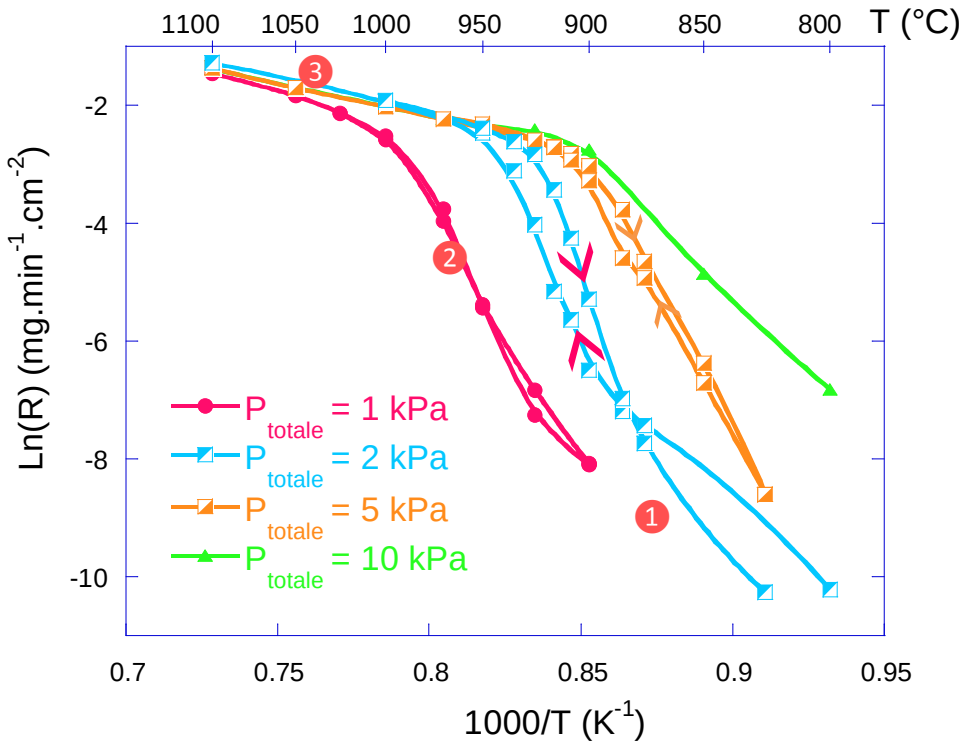


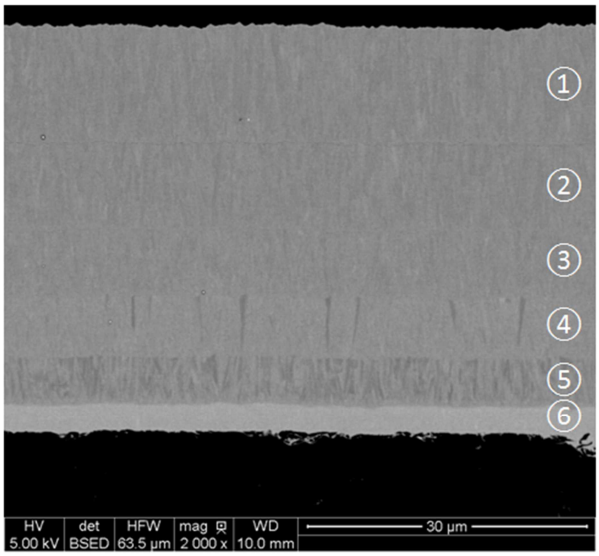
Figure III.9 – Evolution de la vitesse de prise de masse d'un échantillon en fonction de la température de la zone chaude isotherme, pour différentes pressions totales, présentée sous la forme de diagrammes d'Arrhenius. La composition du mélange initial est celle de référence. Le débit total, constant entre les essais, est de 240 sccm.(Essais 40, 46 et 47)

Les évolutions semblent assez similaires mais décalées en température. Décrivons les régimes, des basses aux hautes températures.

Le domaine cinétique 1 est présent à P_{totale} ≤2kPa. En revanche, à P_{totale} ≥5 kPa, ce domaine cinétique semble avoir disparu.

Le domaine cinétique intermédiaire 2 est présent pour les quatre pressions étudiées. L'énergie d'activation correspondante diminue avec l'augmentation de pression totale, de plus 1000 $kJ.mol^{-1}$ à 1kPa et 2kPa, à près de 800 $kJ.mol^{-1}$ à P=5kPa et 400 $kJ.mol^{-1}$ à P=10 kPa. De plus, le phénomène d'hystérésis observable à 2kPa entre la montée et la descente s'est estompé à 5 kPa et a complétement disparu à 10 kPa.

Le domaine cinétique 3 apparait à partir de températures égales à 1050, 970, 916 et 908°C, respectivement pour des pressions totales de 1, 2, 5 et 10kPa. Ainsi, l'apparition du régime 3 se fait à une température d'autant plus basse que la pression totale est élevée. Entre les différentes pressions, les vitesses de dépôt et les énergies d'activation (de l'ordre de 100 $kJ.mol^{-1}$) sont sensiblement identiques.



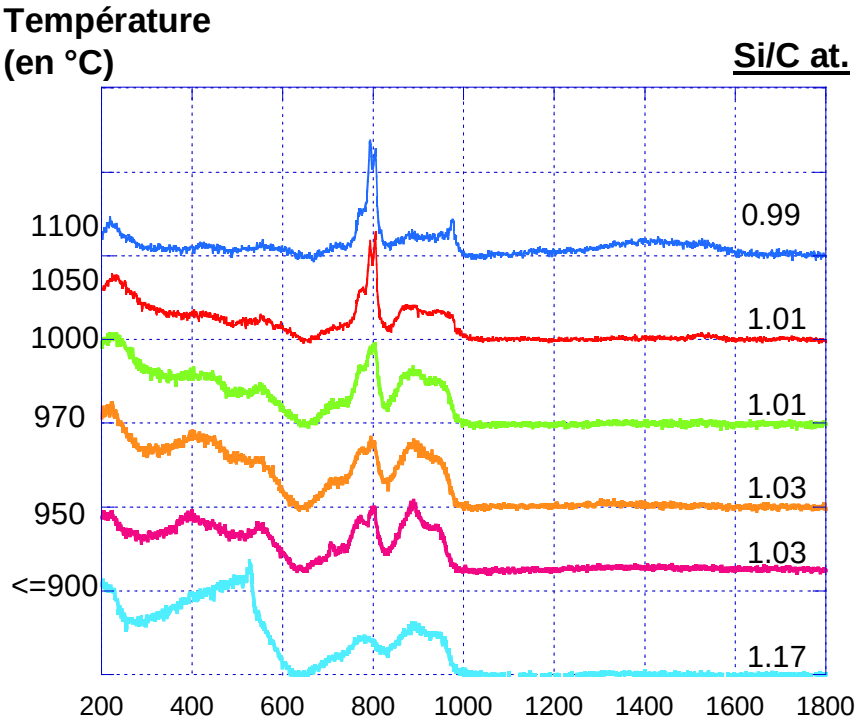


Figure III.10 – Avec des analyses en section transverse, Evolution de la morphologie, de la composition atomique et de la structure des dépots élaborés à différentes températures à P_{totale} =5kPa ①T=1100°C ②T=1050°C ③T=1000°C ⑤T=970°C ⑥T≤900°C. (Essai 46)

La composition du solide obtenu à 5kPa est donné à la figure III.10.A P_{totale}=5kPa, le dépôt élaboré en dessous de 900°C est fluorescent et aucun spectre Raman n'est exploitable. Pour des températures entre 900°C et 950°C environ, le pic à 520 cm^{-1} indique la présence d'un excès de silicium libre. Au-delà de 950°C, le dépôt semble stœchiométrique. Sa cristallinité augmente avec la température. Ainsi à 5kPa, un dépôt de SiC pur peut être élaboré dès 950°C alors qu'à 2 kPa, il était nécessaire de dépasser 1000°C.
À P=1 et 10 kPa, les dépôts ont également été analysés par spectroscopie Raman et microsonde X. Les résultats ne sont pas présentés ici car ils montrent des tendances qui peuvent etre extrapolées à partir de celles observées entre 2 et 5kPa. En revanche, il est à noter l'apparition de carbone libre à P_{totale}=10kPa et à T=1100°C.

5. Synthèse et discussion

Globalement, une diminution importante de la vitesse de dépôt a été observée avec la diminution de la température ou de la pression totale.
Cette étude montre qu'il est possible d'élaborer à partir d'une seule composition de mélange initiale, différentes natures de dépôt, simplement en modifiant la température ou la pression totale du réacteur. Le co-dépôt de silicium semble apparaitre aux basses températures et basses pressions tandis que le dépôt de SiC pur est réservé aux températures et pressions plus élevées. Si l'on conjugue haute pression et haute température, il est meme possible d'obtenir un co-dépôt de SiC+carbone libre. Trois natures de dépôt différentes SiC, SiC+C ou SiC+Si sont donc accessibles. Les conditions permettant l'élaboration de carbone libre étant rarement recherchées, ce type de dépôt ne fait pour l'instant pas l'objet d'une étude plus approfondie.

Sur la base des mesures de vitesse de dépôt en fonction des températures et pressions, il est possible de tracer une figure de synthèse de l'ensemble des résultats obtenus avec la composition du mélange initial de référence, sous la forme d'un diagramme délimitant les régimes cinétiques en figure III.11. Les frontières entre ces différents domaines sont obtenues à partir des couples de valeurs de pression et de température correspondant aux différentes transitions de régime de dépôt indiquées en figures III.8 et III.9. Différentes phases identifiées dans le dépôt en figures III.8 et III.10 sont également indiquées.

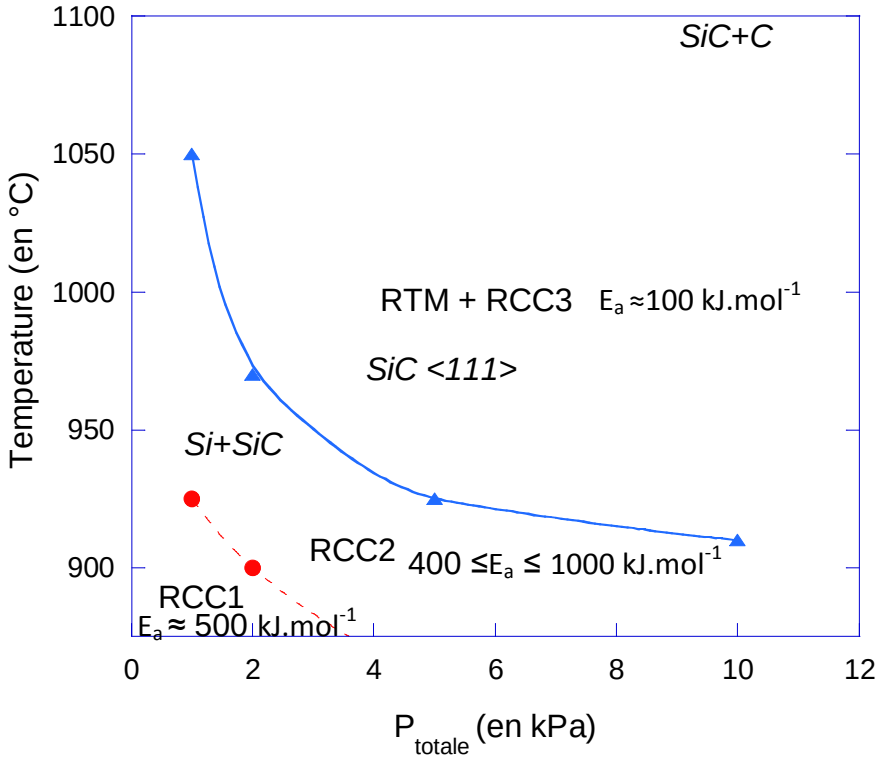


Figure III.11 – Diagramme Pression-Température de contrôle cinétique établi pour Q_{total}=240 sccm et la composition de référence

Expliquons à présent la dénomination de ces différents régimes et la corrélation entre les différents régimes de dépôt et la composition du solide des hautes vers les basses températures.

Bien qu'une énergie d'activation apparente de l'ordre de 100 kJ/mol soit mesurée dans le régime 3 (figure III.9), les deux études en fonction du débit total (figure III.1) et du temps de séjour (figure III.3) à T=970°C ont montré que le régime 3 semblait plutôt limité par les transferts de masse en contrôle diffusif. De plus, la dépendance de la vitesse de dépôt est faible envers la température (figure III.8) et la pression totale (figure III.9), ce qui est classiquement observé avec ce type de régime. Dans un régime de dépôt en contrôle diffusif, R s'exprime suivant la loi suivante [Morosanu 1990] :

$$R = b*T^{1,5}$$

avec R la vitesse de dépôt en $mg.cm^{-2}.s^{-1}$, b une constante et T la température en K.
L'énergie d'activation apparente calculée est alors de 16 $kJ.mol^{-1}$, largement inférieure à celle observée expérimentalement dans le régime 3. **Ceci nous amène à conclure que le régime 3 est au moins en partie contrôlé par la cinétique chimique. En conséquence, ce régime mixte sera appelé RTM+RCC3.** L'énergie d'activation associée à ce régime reste faible dans l'absolu. Ainsi ce régime serait limité par les cinétiques de dépôt plutôt que par les cinétiques homogènes

La composition du dépôt est stœchiométrique. Seule la phase SiC est détectable en Raman. La morphologie du dépôt est rugueuse voir anguleuse. Dans l'épaisseur, de larges colonnes perpendiculaires au substrat sont observables. Les dépôts sont cristallisés sous la forme SiC_β fauté, avec un effet important de texture selon l'axe <111>.
On peut noter que l'énergie d'activation apparente du régime 3 décroit très légèrement lorsque la pression totale augmente. Mais cette dernière n'a que peu d'influence sur les caractéristiques du dépôt, à l'exception de la condition 10kPa et T=1100°C où un dépôt de carbone libre apparait avec le SiC.

La transition du régime RTM+RCC3 au régime 2 est provoquée par la diminution de la pression totale ou de la température. Cette transition est décalée vers les températures plus faibles lorsque la pression totale augmente. Notons qu'au-delà de 5kPa, la transition ne semble plus affectée par l'augmentation de pression. En dessous de la température de transition, le passage vers le régime 2 est marqué par une chute brutale de la vitesse de dépôt. Cette transition s'accompagne du passage d'un dépôt de SiC pur vers un co-dépôt de SiC et de silicium libre.

Dans le régime 2, l'étude en fonction du débit total à 900°C montre que les cinétiques de dépôt sont limitées par les réactions chimiques. L'étude cinétique en fonction de la température révèle une énergie d'activation apparente particulièrement élevée mais qui diminue avec l'augmentation de la pression totale. Ces valeurs élevées sont **attribuables à des réactions en phase homogène**. L'analyse du solide n'a été possible que pour les dépôts élaborés dans des conditions proches de la transition avec le régime 3 et a montré un co-dépôt de SiC+Si. La proportion de silicium libre tend à augmenter avec la diminution de température et de pression alors que cristallinité du dépôt de SiC tend à diminuer. On peut faire l'hypothèse que les dépôts de SiC et de silicium se déroulent en parallèle et qu'ils sont en compétition dans le régime 2. Dans ce cas, c'est le dépôt le plus rapide qui va piloter la cinétique globale et la nature du solide. **Ce régime sera appelé RCC2 dans la suite de ce travail.**

La transition du régime 2 au régime 1 n'est possible qu'aux faibles pressions totales (1 et 2 kPa). La transition est alors décalée vers les basses températures lorsque la pression totale augmente. La cinétique de dépôt diminue toujours avec la température mais l'énergie d'activation apparente du régime 1 est inférieure à celle du régime 2.

Le régime 1 apparait à basse température et seulement aux faibles pressions totales (1 et 2 kPa). L'énergie d'activation relativement élevée (400 $kJ.mol^{-1}$) et les basses températures suggèrent une limitation chimique, homogène ou hétérogène. Aucune analyse de dépôt dans ce régime n'a pu être effectuée à cause des épaisseurs insuffisantes. **Ce régime sera nommé RCC1 dans la suite de ce travail.**

Comme précisé dans le chapitre I, le réacteur utilisé est également celui employé par Loumagne *et al.* Nous avons répété des expériences de Loumagne *et al.* avec le système CH_3SiCl_3/H_2. Les résultats sont présentés à la figure III.12.
En dessous de 885°C, la vitesse de dépôt chute très rapidement avec la température. Entre 885°C et 1100°C, la vitesse de dépôt augmente avec la température et l'énergie d'activation mesurée est de 175 ± 3 kJ/mol, une valeur cohérente avec les travaux de F. Loumagne et *al.* (190 ± 20 kJ/mol) pour α=3, P = 1kPa, Q_{total} = 200 sccm [Loumagne 1995 - 1]. Au-dessus de 950°C, les vitesses de

dépôt obtenues avec CH_3SiCl_3/H_2 sont inférieures à celles mesurées avec $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$. A ces températures élevées, les deux systèmes chimiques permettent d'élaborer SiC pur.

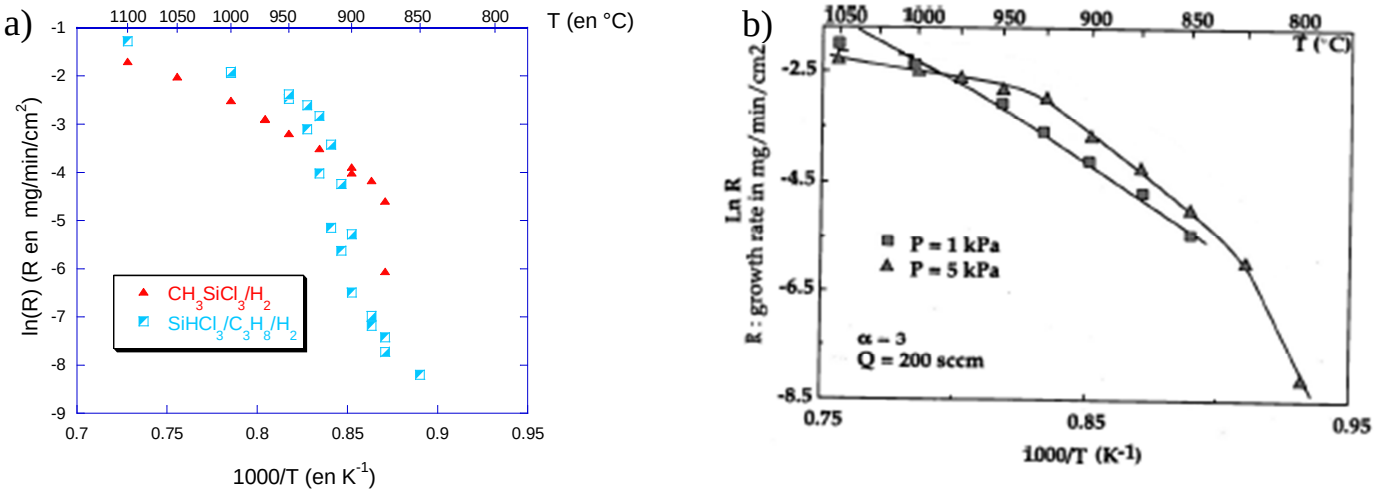


Figure III.12 – (a)répétition de l'évolution de la cinétique de dépôt du système CH_3SiCl_3/H_2 à α=3 P=2kPa et Q=160sccm et comparé à celle obtenue avec TCS/propane/H_2 en figure III.4. Les conditions étudiées sont similaires à celles utilisées par Loumagne et al. [Loumagne 1995 A] dont les résultats sont rappelés en figure b). (Essai 39)

Une analyse DRX a été effectuée sur un dépôt élaboré à T=970°C à partir de ce système monosourcé dans des conditions identiques à celles utilisées en figure III.12. L'analyse (non présentée ici) montre une phase de SiC légèrement fautée, comme en témoigne l'épaulement à gauche du pic (111) [Pujar 2001][Pujar 1997]. Sur le diffractogramme obtenu, une analyse similaire à celle effectuée dans le tableau III.2 sur le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ est présentée dans le tableau III.3

Tableau III.3– coefficients de texturation et taille moyenne apparente des cristallites selon les différents plans hkl

hkl	TC_{hkl}	D (en nm)
111	2,09	31
220	0,33	14
311	0,58	17

La valeur de TC_{111} élevée indique une orientation préférentielle du dépôt selon l'axe <111>, un résultat similaire aux observations de Loumagne *et al*. La comparaison des deux tableaux III.2 et III.3 montre que le dépôt obtenu à partir du système CH_3SiCl_3/H_2 a une orientation préférentielle selon l'axe 111 plus marquée que celui obtenu avec le système bi-sourcé. Les tailles moyennes apparentes de cristallites sont en revanche assez similaires.

La répétition des mesures étant très satisfaisante, il est donc possible de comparer les résultats de cinétique obtenus à partir du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ avec les résultats obtenus par Loumagne *et al.* à partir du système CH_3SiCl_3/H_2. Le diagramme décrivant les régimes cinétiques du système CH_3SiCl_3/H2 à α=10 Q=200sccm en fonction de la température et de la pression totale est repris en figure III.13. Avec 4 régimes de dépôt distincts, le diagramme obtenu avec MTS/H_2 est plus complexe que celui obtenu avec $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$. Ces différents régimes ont été décrit dans le chapitre I ainsi que les corrélations avec la composition du solide [Loumagne 1995 C].

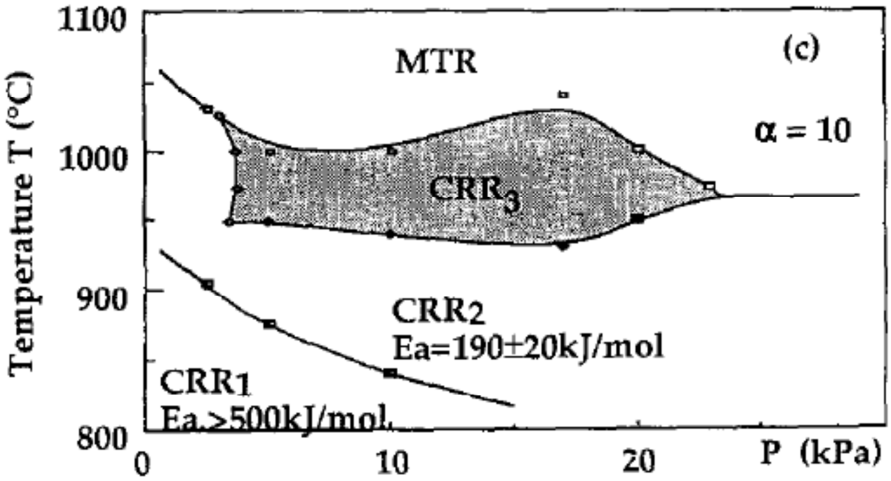


Figure III.13 Diagramme cinétique T-P avec CH_3SiCl_3/H2, établi pour Qtotal=200 sccm et α=10 [Loumagne 1995 A]

Les différentes caractéristiques des deux systèmes mono-sourcé et bi-sourcé sont regroupées dans le tableau III.4. Cette comparaison de deux systèmes Si-H-C-Cl montre des évolutions de cinétique et de composition du dépôt assez proches. Cela nous amène à imaginer des points communs quant à l'origine des transitions entre les différents régimes de dépôt et des changements de composition du solide.

La différence de variété de régimes cinétiques pour les deux systèmes pourrait s'expliquer par la réactivité distincte des précurseurs. Le système MTS/H_2 est en effet plus réactif à basse température mais possède des cinétiques de dépôt plus faibles, notamment à cause d'une plus grande sensibilité à la présence du chlore, illustrée par la présence du régime CCR3 dans ce système et un déficit d'espèces carbonées [Kostjuhin 2001].

Tableau III.4 – Comparaison des différents régimes de dépôt observés en fonction de la température et de la pression pour le système mono-sourcé MTS/H_2 et le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$.

Système CH_3SiCl_3/H_2 à Qtotal=200 sccm et α=10 (C/Si $_{gaz}$=1) entre 2,5 < P_{totale} <10kPa et 600<T<1100°C	**T (°C)**	**Système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à Q_{total}=240 sccm α=10 et β=1 Entre 1 et 10kPa et 600<T<1100°C**
MTR (apparait à partir de $P_{totale} \geq 5$kPa) Dépôt de SiC pur Morphologie de surface anguleuse. Dépôts sub-microniques avec texture marquée dans la direction <111>. Cristaux colonnaires	1100 1050	RTM+RCC3 (Ea≈100 kJ.mol^{-1}) Limité par les réactions hétérogènes SiC pur bien cristallisé, texture <111>,Morphologie de surface anguleuse
CCR3 (apparait au dela de P_{totale} >5 kPa) Inhibition de surface par HCl. [Loumagne 1995 A] [Papasouliotis 1998 B]	1000	RCC2 (Ea ≈1000 kJ.mol^{-1}) Limité à la fois par les réactions homogènes et hétérogènes. Forte dépendance de la cinétique vis-à-vis de la pression totale. Dépôt SiC+Si. Dépôt lisse et moins bien cristallisé qu'à haute température
CCR2 (Ea=190 kJ.mol^{-1}) limité par les réactions hétérogènes Dépôt SiC+Si. A basse pression (P≈5kPa), morphologie rugueuse et structure sub-micro-cristallisée. Texture <111>. Excès de Si augmente, rugosité et état de cristallisation diminuent lorsque α augmente ou T diminue. Ici (figure III.16.a) Si/C at. = 1. A plus haute pression, morphologie lisse, structure nanocristallisée et large excès de silicium (Si/C at.>3) qui croit avec P.	950 900	
CCR1 (Ea>500 kJ.mol^{-1}) $P_{totale} \leq 10$kPa Cinétique limitée à la fois par la décomposition homogène de MTS [Ganz 1996] et par les réactions hétérogènes.	850	RCC1 (Ea≈400 kJ.mol^{-1}) P < 5kPa
CCR0 (Ea≈200 kJ.mol^{-1}) Le mécanisme de dépôt est fondé sur la décomposition hétérogène de MTS physisorbé [Josiek 1996 B]	800 750	

II. Evolution de la cinétique de dépôt avec différentes compositions gazeuses en fonction de Q_{total}, t_s, T et P_{totale}

Le contrôle de la composition de la phase gazeuse injectée est réalisé par l'ajustement des débits des différents précurseurs de carbone et de silicium, ainsi que de dihydrogène. A partir des rapports α, β et γ, il est possible d'obtenir les ratios atomiques gazeux suivants, présentés sous la forme X/Y_{gaz} dans la suite de ce mémoire :

- $\alpha = Q(H_2)/Q(SiHCl_3) \rightarrow H/Si_{gaz} = 2*\alpha$
- $\beta = Q(SiHCl_3)/Q(C_3H_8) \rightarrow C/Si_{gaz} = 3/\beta$
- $\gamma = \alpha*\beta = Q(H_2)/Q(C_3H_8) \rightarrow H/C_{gaz} = 2*\gamma/3$

L'ajout de HCl permet de faire varier la quantité de chlore injecté dans le système.

Les différents mélanges étudiés sont représentés par les trajectoires sur le diagramme ternaire (figure III.14). A leur intersection, on retrouve la composition de la phase gazeuse de référence étudiée dans la première partie de ce chapitre.

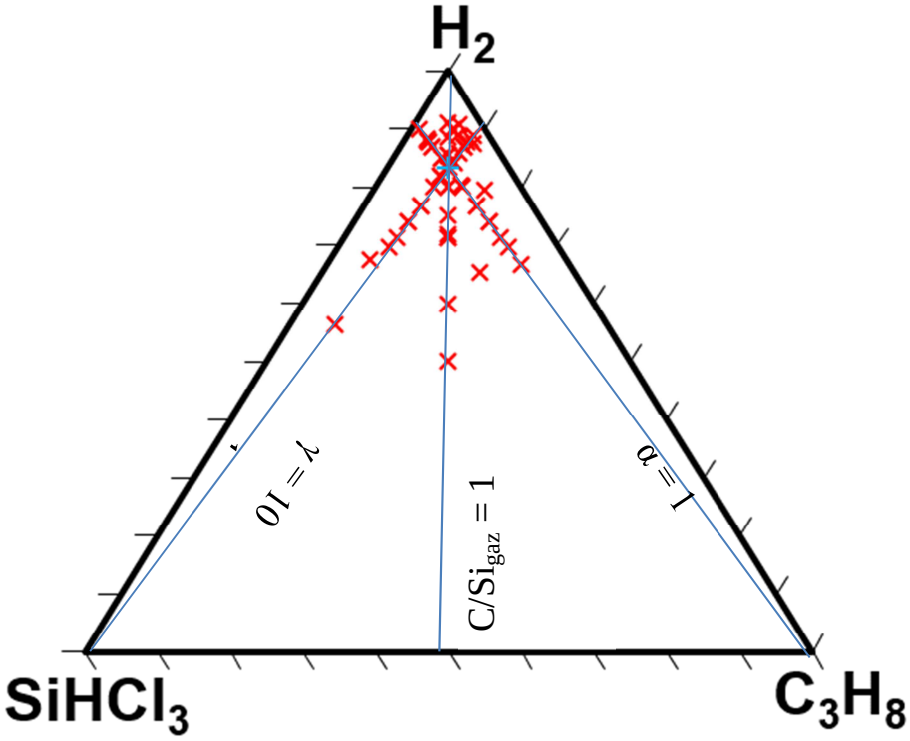


Figure III.14 – Représentation dans un diagramme ternaire $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ des différentes compositions de mélange gazeux étudiées dans ce chapitre.

L'influence de la composition de la phase gazeuse est d'abord étudiée pour une température donnée et une pression totale autour d'une valeur de référence. L'étude de la vitesse de dépôt est ensuite réalisée pour différents débits totaux, pressions totales et températures, pour une sélection de compositions gazeuses.

1. Ordres partiels apparents

Ce type d'études est réalisé en faisant varier au cours de l'essai le débit et la pression partielle d'un seul précurseur, avec pour conséquence de légères des variations de débit total et de pression totale, ces deux derniers paramètres ayant déjà été étudiés aux figures III.1 et III.9. Les débits et

les pressions partielles des autres précurseurs sont maintenus constants au cours de l'essai. Les changements de composition du mélange gazeux injecté sont décrits par les trajectoires 1 à 3 sur le diagramme ternaire à la figure III.14.

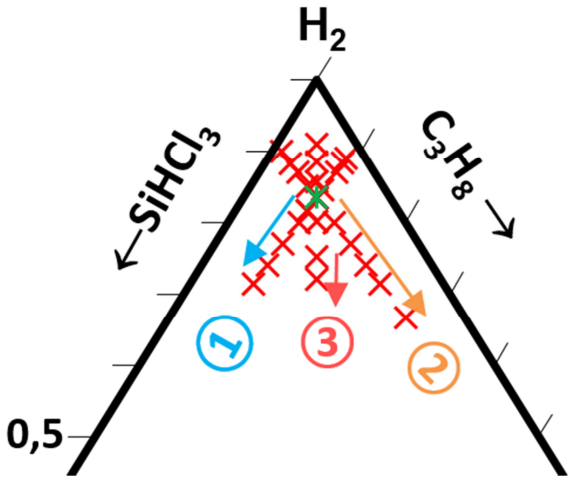


Figure III.15 – Représentation dans un diagramme ternaire $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ des différentes compositions de mélange gazeux dans les études de pression partielle

Deux températures ont été considérées dans l'étude suivante : T=970°C et 900°C, appartenant respectivement au régime de dépôt RTM+RCC3 à haute température et RCC2, aux températures intermédiaires.

Pour ces deux températures (figure III.5), l'influence du débit total sur la cinétique de dépôt était modérée entre 200 et 300 sccm, ce qui traduit le fait que le régime de dépôt soit proche (970°C), voire au sein même d'un régime limité par les réactions chimiques (900°C).

i. Influence de la pression partielle de $SiHCl_3$

Pour l'étude de l'influence de la pression partielle de $SiHCl_3$, les débits de H_2 et C_3H_8 restent constants au cours de l'essai tandis que le débit de $SiHCl_3$ est progressivement augmenté. La pression totale a été ajustée de façon à conserver les pressions partielles des autres gaz constantes. Le rapport γ reste constant au cours de l'essai (γ=10) alors que les rapports α et le rapport C/Si_{gaz} changent comme représenté par la flèche ① sur la figure III.15.

L'évolution de la cinétique de dépôt est représentée en fonction de la pression partielle $SiHCl_3$ à la figure III.16.

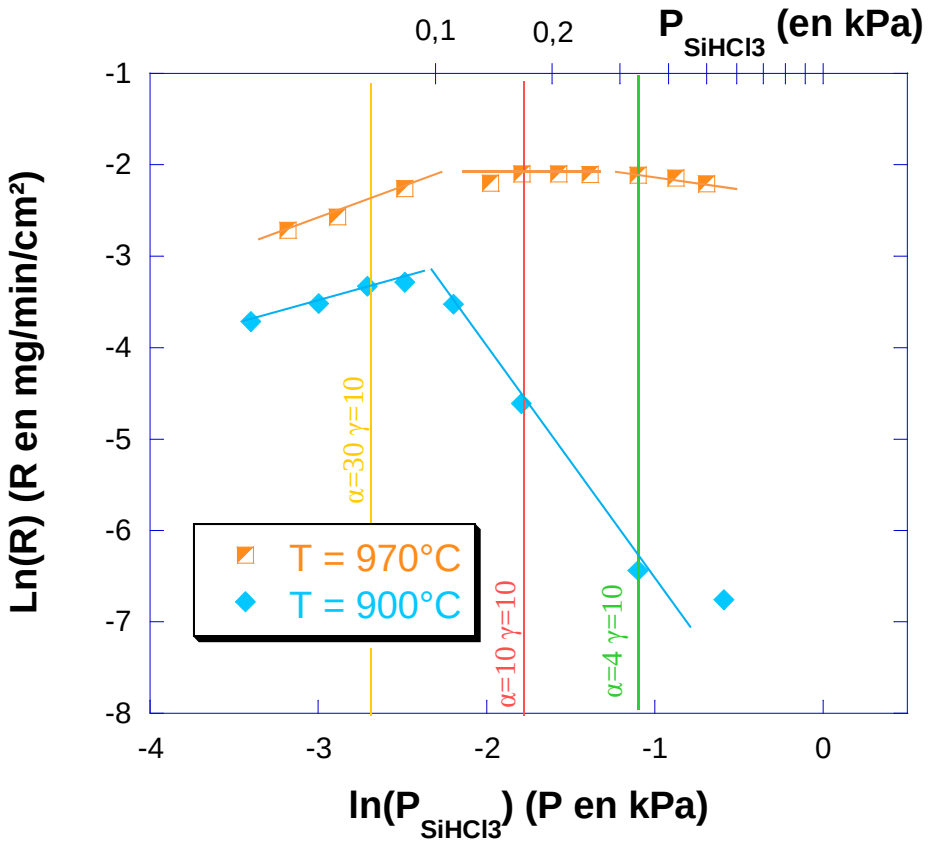


Figure III.16 – Comparaison à T= 900°C et 970°C de l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle de $SiHCl_3$ Les pressions partielles de H_2 et C_3H_8 sont constantes pour l'ensemble des mesures : $P°_{H2}$ =1,67 kPa et $P°_{C3H8}$ = 0,167 kPa (soit γ=10). $P°_{SiHCl3}$ augmente de 0,033 à 0,555 kPa (α variant de 40 à 3,3 et C/Si_{gaz} variant de 12 à 1). La pression totale est comprise entre 1,9 à 2,3 kPa et varie P_{totale}=1,834+ $P°_{SiHCl3}$. Les débits de H_2 et C_3H_8 restent constants au cours de l'essai, respectivement fixés à 200 sccm et 20 sccm. Le débit de $SiHCl_3$ est progressivement augmenté, de 5 à 60 sccm. Le débit total est maintenu entre 225 et 280 sccm et évolue Q_{total} = 220 +Q_{SiHCl3}. Le temps de séjour est compris entre 0,14 et 0,18s pour les deux températures. (Essais 45, 48, 50 et 73). Les droites verticales marquent des compositions de phase gazeuse explorées dans d'autres études.

Conformément à l'étude en fonction de la température, pour la composition de référence (par la verticale rouge sur la figure III.16), les vitesses de dépôt sont plus rapides à 970°C qu'à 900°C.
A T=900°C, deux domaines sont observables. Aux faibles pressions partielles de $SiHCl_3$, la vitesse de dépôt augmente avec $P°_{SiHCl3}$ jusqu'à une vitesse maximale atteinte pour une valeur de pression partielle de $SiHCl_3$ de 0,083 kPa (C/Si_{gaz} égal à 6) : l'ordre partiel apparent est d'environ 0,6. Au-delà, la vitesse diminue lorsque $P°_{SiHCl3}$ augmente avec un ordre réactionnel de – 2.
A cette température, les analyses du solide sont délicates à réaliser, du fait de la faible épaisseur des dépôts. Seule la couche élaborée à P=0,033 kPa a pu être identifiée et caractérisée, les autres couches étant trop fines et fluorescentes en spectroscopie Raman. Le spectre Raman obtenu est présenté à la figure III.17. Il est caractéristique d'un dépôt de SiC bien cristallisé.

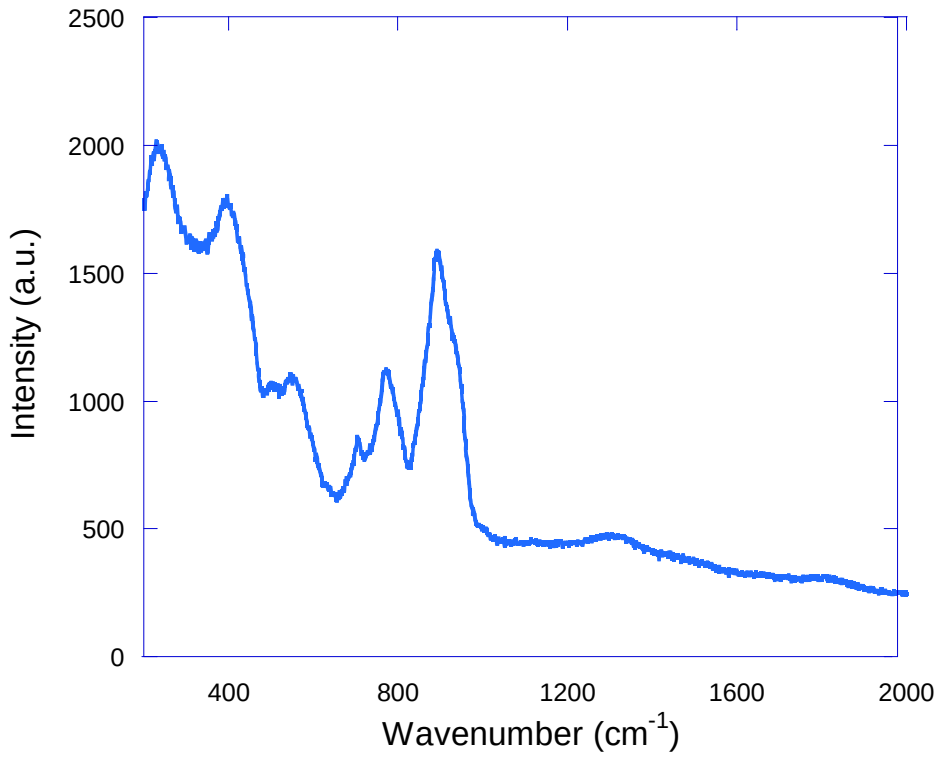


Figure III.17 – Spectre Raman de la couche élaborée à T=900°C et P°_{SiHCl3}=0,033kPa.

A T=970°C, trois domaines sont observables avec la variation de la pression partielle de $SiHCl_3$. Aux faibles pressions partielles, la vitesse de dépôt augmente avec P°_{SiHCl3} jusqu'à 0,166 kPa (C/Si_{gaz}>3) : l'ordre partiel apparent est de 0,65. La vitesse reste stable pour des valeurs de P°_{SiHCl3} comprises entre 166 et 300 Pa avec un ordre partiel nul. La vitesse de dépôt est alors maximale. Enfin, elle diminue légèrement lorsque P°_{SiHCl3} est supérieure à 300 Pa, soit C/Si_{gaz} <1,5, avec un ordre réactionnelle de – 0,3.
A 970°C, les analyses du solide sont plus facilement exploitables car les dépôts sont plus épais.

La figure III.18 montre les compositions obtenues par microsonde X et les spectres Raman associés aux dépôts élaborés à T=970°C dans les conditions décrites en figure III.16.
La diminution du ratio C/Si_{gaz} du mélange initial s'accompagne logiquement d'une augmentation de la quantité de silicium dans le dépôt : le rapport atomique Si/C du dépôt varie de 0,85 à 1,38 pour la gamme de P°_{SiHCl3} explorée. Les spectres Raman montrent en parallèle l'apparition et l'accroissement d'un pic large à 500 cm^{-1} caractéristique de la présence de silicium libre mal cristallisé. En dessous de P°_{SiHCl3}=0,083kPa, une large bande apparait entre 1000 et 1600 cm^{-1} due à un faible excès d'une forme très désorganisée de carbone libre caractérisée par le recouvrement des deux composantes D et G du carbone. A cause de la très forte efficacité de diffusion Raman de la phase carbonée comparée à SiC, les bandes relatives à SiC diminuent fortement en intensité en présence de carbone libre. En effet, la résonnance des liaisons C-C provoque une diminution de la pénétration du laser dans le matériau et a pour effet d' « éteindre » le spectre du SiC. Pour les pressions P°_{SiHCl3} égales à 0,056 et 0,083kPa, les spectres montrent des pics caractéristiques de SiC bien définis, comprenant de multiples composantes TO et LO à 790, 885 et 970cm^{-1}. Ces pics s'élargissent et diminuent en intensité avec l'augmentation de P°_{SiHCl3} du fait de la diminution de la cristallinité et de la diminution de proportion de SiC dans le dépôt.

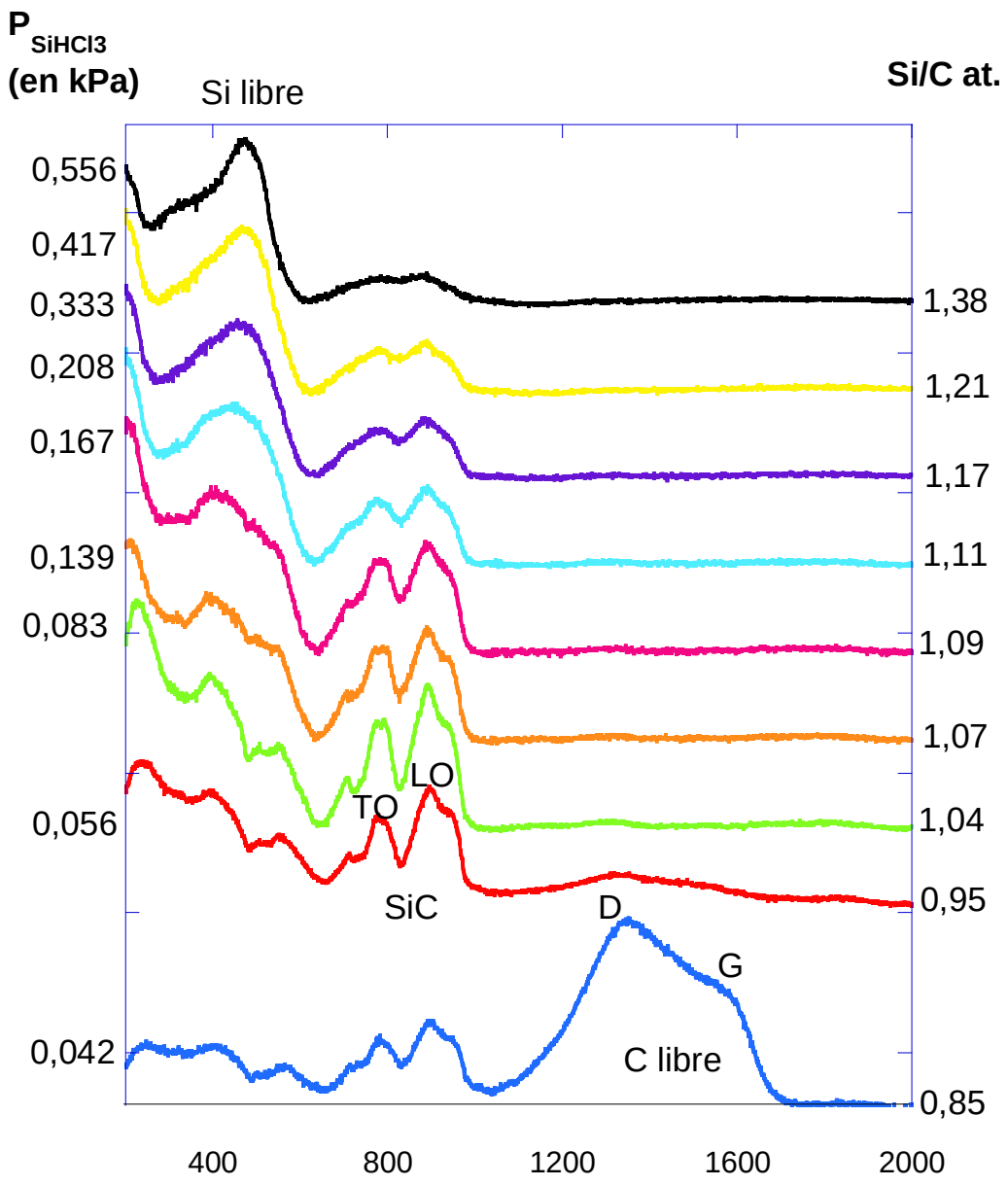


Figure III.18 – Evolution de la composition chimique atomique (Microsonde X) sous la forme de rapport Si/C at. et des phases (Microspectroscopie Raman) dans l'étude de la pression partielle de TCS à T=970°C présentée en figure III.16.

Les spectres Raman confirment le fait que les phases silicium et carbone libres ne peuvent être présentes simultanément dans le dépôt. Les rapports Si/C at. indiquant un excès de silicium ou de carbone se traduisent respectivement par la présence d'un co-dépôt de SiC et de silicium ou de SiC et de carbone. Le rapprochement des figures III.16 et III.18 montrent que les dépôts constitués de SiC pur sont obtenus pour des pressions partielles de TCS comprises entre 0,083 et 0,139 kPa, à des vitesses de dépôt légèrement inférieures à la vitesse maximale.

ii. Influence de la pression partielle de C_3H_8

Le protocole précédent est appliqué à l'étude du propane. Le rapport α reste constant au cours de l'essai (α=10) alors que les rapports β et γ et le rapport C/Si_{gaz} changent comme représenté par la flèche ② sur la figure III.15.

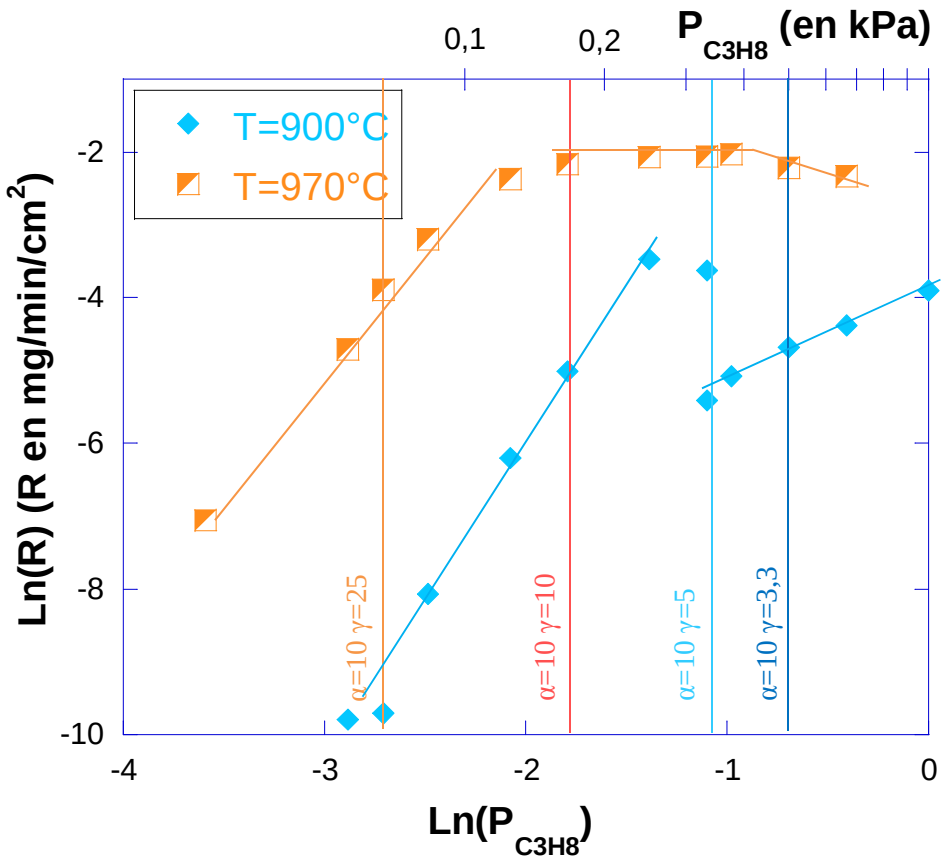


Figure III.19 – Comparaison à T= 900°C et 970°C de l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle de C_3H_8. Cette expérience a été construite en faisant varier la pression partielle de C_3H_8 en adaptant la pression totale de façon à conserver les pressions partielles des autres gaz constantes. Les pressions partielles de H_2 et $SiHCl_3$ sont constantes pour l'ensemble des mesures : $P°_{H2}$ =1,67 kPa et $P°_{SiHCl3}$ = 0,167 kPa (soit α=10). $P°_{C3H8}$ augmente de 0,02 à 0,667 kPa (C/Si_{gaz} variant de 0,4 à 12). La pression totale, comprise entre 1,850 et 2,5 kPa, varie suivant P_{totale}= 1,830+ P_{CH4}. Les débits de H_2 et $SiHCl_3$ restent constants au cours de l'essai, respectivement fixés à 200 sccm et 20 sccm. Le débit de C_3H_8 est progressivement augmenté, de 2 à 80 sccm. Le débit total est maintenu entre 222 et 300 sccm et évolue suivant 220 +Q_{C3H8} Le temps de séjour est compris entre 0,13 et 0,18s pour les deux températures. (Essai 45, 48 et 73)

A T=900°C, deux domaines sont observables. On observe une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt avec $P°_{C3H8}$ jusqu'à $P°_{C3H8}$ = 0,250 kPa avec un ordre partiel associé de 4,5. Au-delà, une chute brutale de la vitesse de dépôt apparait : les deux vitesses enregistrées pour $P°_{C3H8}$ = 0,340 kPa ont été obtenues au début et à la fin d'un régime transitoire, la vitesse diminuant progressivement au cours du temps. La vitesse augmente pour $P°_{C3H8}$≥0,34 avec un ordre partiel associé de 1,2.Aucun spectre Raman n'a pu être exploité à cause d'un fort phénomène de fluorescence pour l'ensemble des échantillons élaborés à 900°C. La cartographie EDS de l'échantillon indique la présence d'une forte quantité d'oxygène et de chlore lorsque le débit de propane diminue, qui est vraisemblablement à l'origine de ce phénomène.

A T=970°C, la vitesse de dépôt augmente fortement avec la pression partielle de C_3H_8 jusqu'à P°_{C3H8} = 0,166 kPa et C/Si_{gaz}<3. L'ordre partiel associé à ce premier domaine est de 4. La vitesse semble se stabiliser pour des valeurs de pression partielle de C_3H_8 comprises entre 0,150kPa et 0,350 kPa avec un ordre partiel proche de 0,2. La vitesse de dépôt est alors maximale. Enfin, elle diminue légèrement lorsque P°_{C3H8} est supérieure à 0,4 kPa, avec un ordre réactionnel de -0,5.
La figure III.20 montre l'évolution de la composition du dépôt avec l'augmentation de pression partielle de Propane. Trois domaines de dépôt sont observés. Pour le premier domaine correspondant aux très faibles pressions partielles de C_3H_8 jusqu'à 0,125 kPa, un co-dépôt de SiC et de silicium mal cristallisé, visible par l'apparition d'une large bande aux alentours des 500 cm^{-1} sur le spectre Raman. Ce résultat est en accord avec le large excès de silicium observé à microsonde X. L'augmentation de la pression partielle de C_3H_8 au-delà de 125Pa se traduit par la disparition de l'excès de silicium à P°_{C3H8}=0,375 kPa. Dans le troisième domaine, un fort excès de carbone libre est identifiable dans le dépôt, qui augmente avec la pression partielle de C_3H_8.

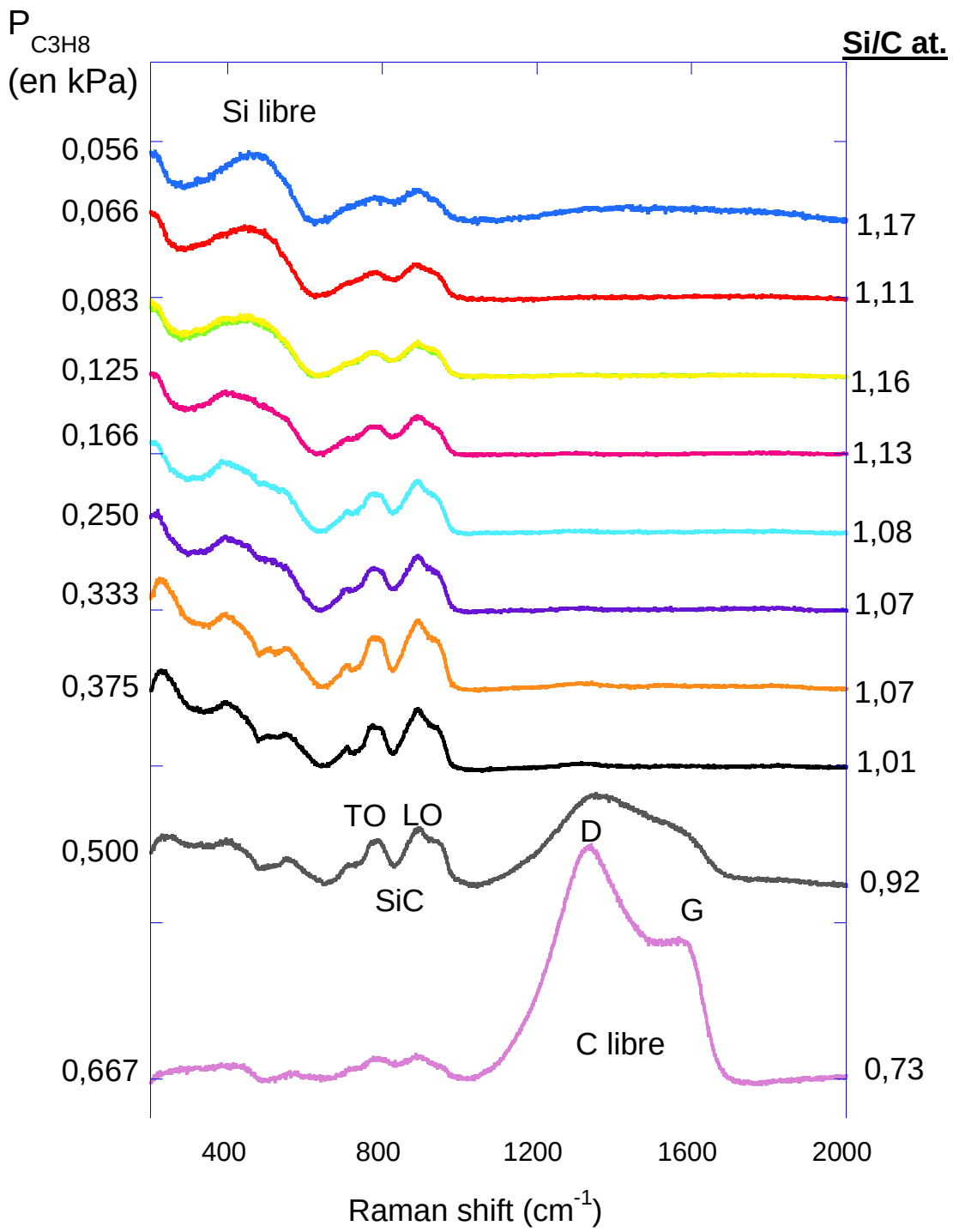


Figure III.20 – Evolution de la composition chimique atomique (Microsonde X) et des phases (Microspectroscopie Raman) des dépôts issus de l'étude de la pression partielle de Propane à T=970°C présentée en figure III.19.

Le regroupement des figures III.19 et III.20 montrent que les dépôts obtenus avec des pressions partielles de propane comprises entre 0,250 et 0,375 kPa sont constitués exclusivement de SiC.

iii. Influence de la pression partielle de H_2

Pour l'étude de l'influence de la pression partielle de dihydrogène, la température reste fixée à T=970°C mais un protocole légèrement différent a été développé. Le but était de faire varier P°_{H2} dans une large gamme tout en conservant des débits totaux proches de la condition de référence (Q_{total}=240sccm). La solution proposée consiste à conserver le débit de H_2 et de faire varier les

débits de propane et TCS, tout en maintenant constantes les pressions partielles de TCS et propane. La pression totale évolue avec la pression partielle de H_2 comme précédemment, entre 1et 4,9kPa au cours de l'essai.

Les pressions partielles de $SiHCl_3$ et C_3H_8 ont été fixées à $P^\circ_{SiHCl3} = P^\circ_{C3H8} = 0{,}167$ kPa, tandis que la variation de P°_{H2} entraine une variation de P_{totale} de 1 à 3,7kPa. Le rapport C/Si_{gaz} reste constant au cours de l'essai (égal à 3) alors que les rapports α et γ changent comme représenté par la flèche ③ sur la figure III.15.

Les variations de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle de H_2 sont présentées en figure III.21.

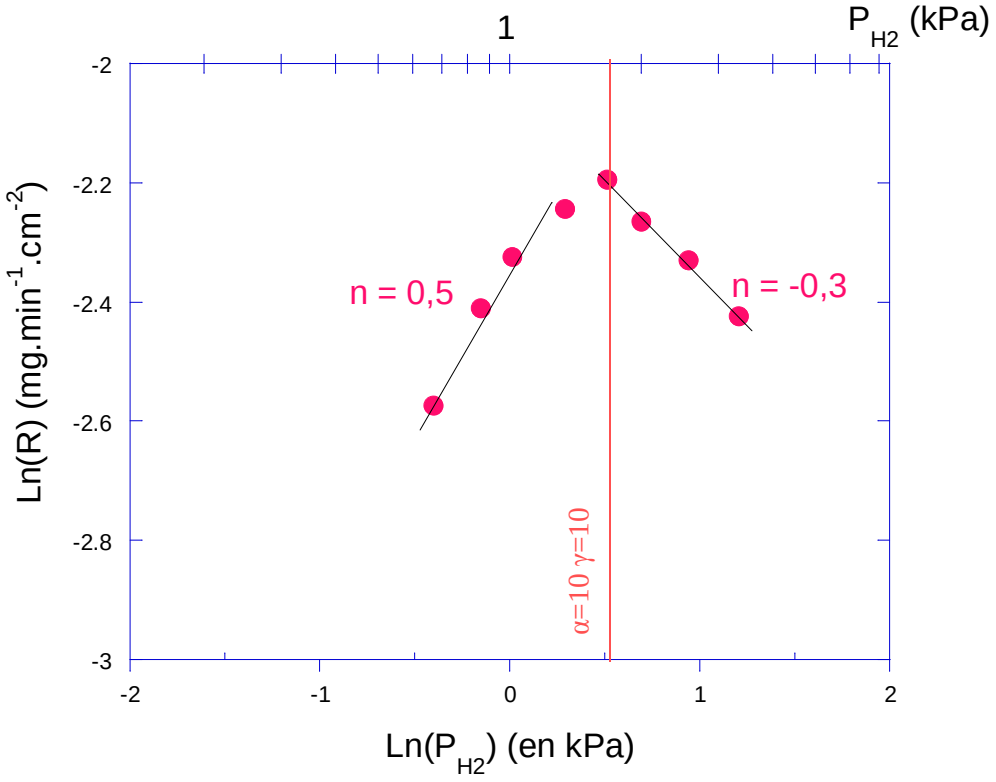


Figure III.21 – Influence de la pression partielle de dihydrogène (P°_{H2}) sur la vitesse de dépôt à T=970°C, C/Si_{gaz} = 3 et 230<Qtotal<260 sccm. Pour $P^\circ_{SiHCl3} = P^\circ_{C3H8}$ = 0,167 kPa, la pression totale varie entre 1 et 3.7 kPa, 0,668< P°_{H2} <3,34 et 4<α=γ<20. (Essai 45)

La vitesse de dépôt augmente avec la pression partielle jusqu'à P°_{H2} = 1,3 kPa : l'ordre réactionnel associé est 0,5. Cette augmentation pourrait s'expliquer au moins en partie par l'augmentation de la pression totale de 1 à 2kPa pour cette gamme de P°_{H2}, qui devrait accroitre la vitesse de dépôt, comme on l'a vu en figure III.8. Pour des pressions partielles de H_2 supérieures, la vitesse de dépôt diminue lorsque P°_{H2} augmente, avec un ordre partiel faible -0,3. Dans ce deuxième domaine, la pression totale augmente de 2 à 4 kPa ce qui n'avait pas d'effet pour la composition de référence (figure III.4).

L'étude de l'influence du débit et de la pression partielle de H_2 a été effectuée pour une seconde valeur de P°_{SiHCl3} et P°_{C3H8} égales à 0,286 kPa, conduisant à des valeurs de pression totale différentes pour une même valeur de P°_{H2}. Les résultats, non présentés ici, ont montré exactement la même évolution que pour la première expérience. Sur l'ensemble de la gamme de pressions

partielles étudiée, les ordres partiels apparents sont faibles. L'influence de la pression partielle de H_2 sur les cinétiques de dépôt semble donc limitée.

Examinons maintenant la composition des solides élaborés dans les conditions de la figure III.22.

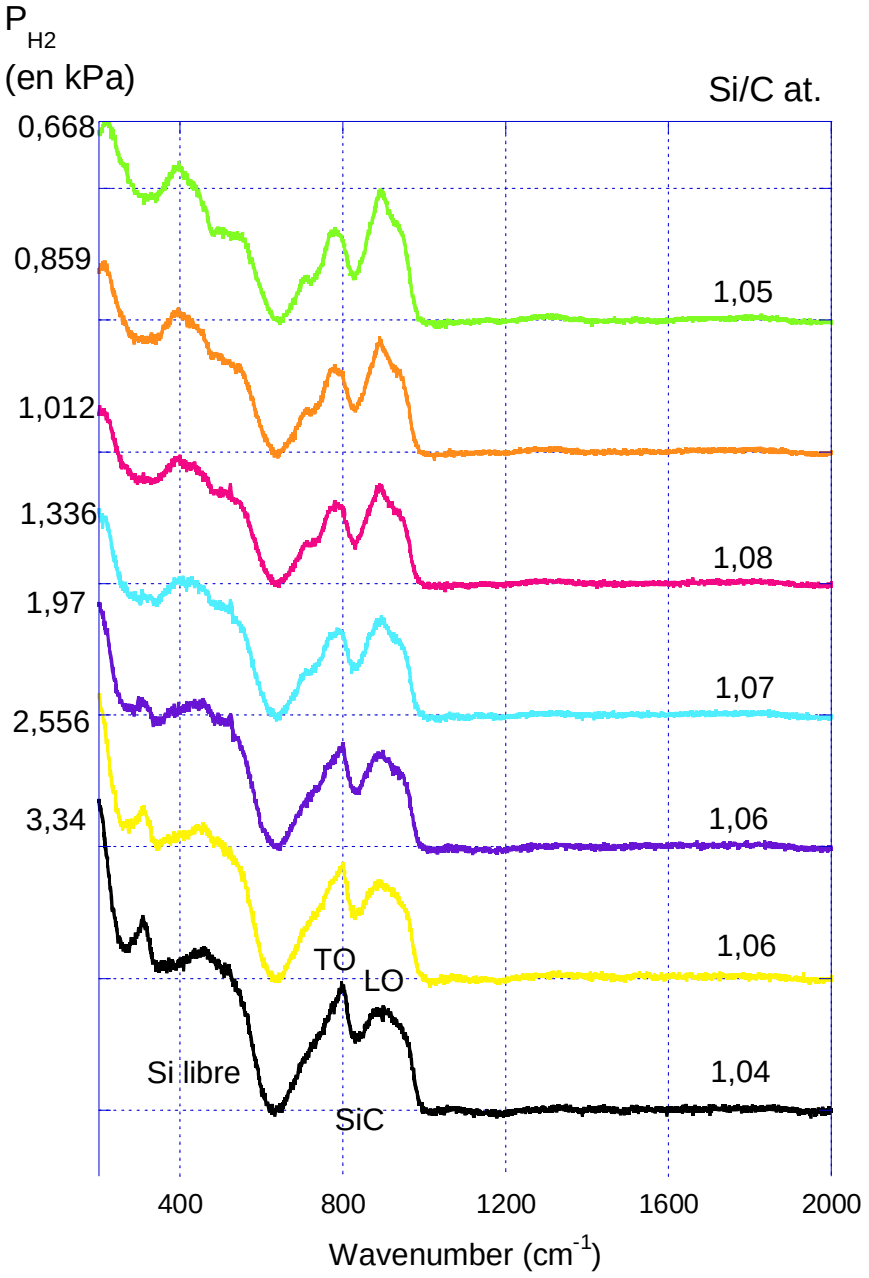


Figure III.22 – Evolution de la composition chimique atomique (Microsonde X) et des phases (Microspectroscopie Raman) dans l'étude de la pression partielle de H_2 à T=970°C présentée en figure III.21.

L'évolution de la composition du dépôt est beaucoup plus faible que dans le cas des études de pressions partielles de TCS ou propane. Une forte augmentation de la pression partielle de H_2 en phase gazeuse s'accompagne d'une faible augmentation de la quantité de silicium libre, d'après la spectroscopie Raman. Cette tendance n'est toutefois pas confirmée par l'évolution du rapport atomique Si/C obtenu en Microsonde.

Les spectres Raman montrent une évolution sensible de la forme des spectres, avec un rapport de hauteur entre les pics TO et LO du SiC qui semblent s'inverser. Cela suggère une transition de

texture entre les faibles et les fortes P°_{H2}. Une tendance similaire était constatée pour l'influence de la pression totale (figure III.8.b).

iv. Effet de l'ajout de HCl

L'influence de HCl sur le dépôt de SiC a été soulignée dans le chapitre bibliographique. Le rapport Si/Cl fait l'objet en effet d'une attention particulière puisque l'adsorption des espèces chlorées peut limiter fortement les vitesses de dépôt.

Un débit de HCl a été ajouté au mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, suivant le même protocole appliqué à l'étude de $SiHCl_3$ et C_3H_8. L'influence de la pression partielle de HCl sur les cinétiques de dépôt est présentée en figure III.23.

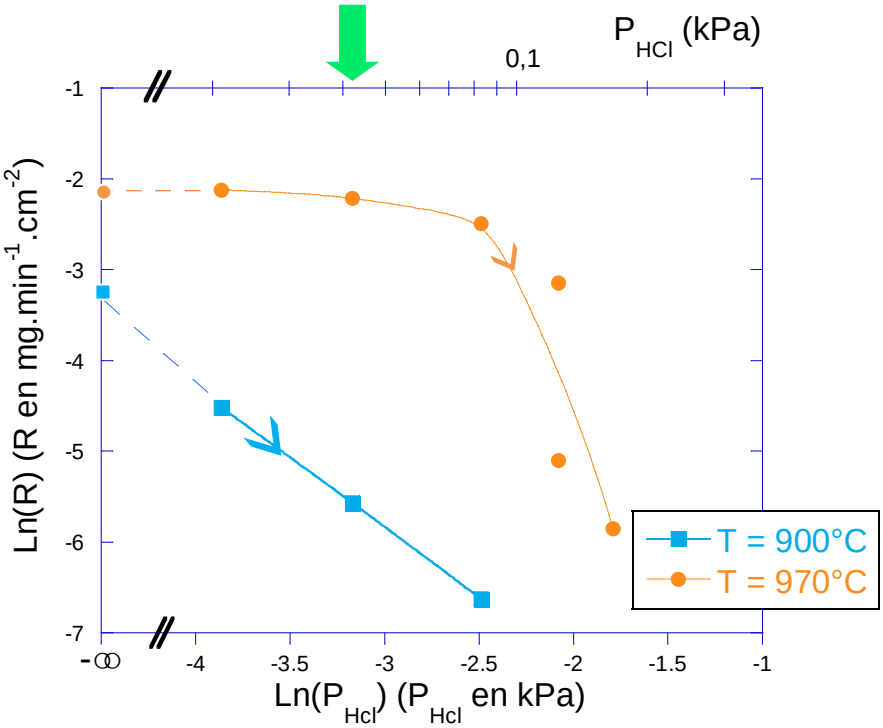


Figure III.23 – Comparaison à T= 900°C et 970°C de l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle de HCl. Les pressions partielles de H_2 $SiHCl_3$ et C_3H_8 sont constantes pour l'ensemble des mesures : $P°_{H2}$ =1,67 kPa et P°_{C3H8} = P°_{SiHCl3}= 0,167 kPa (soit α=γ=10). P°_{HCl} augmente de 0,020 à 0,167 kPa. La pression totale est comprise entre 2 à 2,167 kPa et varie avec P_{totale}=2+ P°_{SiHCl3}. Les débits de H_2, $SiHCl_3$ et C_3H_8 restent constants au cours de l'essai, respectivement fixés à 200 sccm et 20 sccm. Le débit de HCl est progressivement augmenté, de 2 à 20 sccm. Le débit total est maintenu entre 240 et 260 sccm et évolue Q_{total} = 220 +Q_{HCl} . Le temps de séjour est compris entre 0,14 et 0,18s pour les deux températures. (Essai 74)

Pour les deux températures explorées, l'augmentation de pression partielle de HCl entraîne une diminution plus ou moins rapide des cinétiques de dépôts. A 900°C, l'évolution est linéaire et on observe un ordre partiel négatif de -1,5 tandis qu'à 970°C, la vitesse n'évolue pas pour P°_{HCl}≤0,09kPa, puis chute rapidement pour les pressions partielles plus élevées avec un ordre partiel de -4,7.

L'analyse du dépôt n'a pas été effectuée pour cet échantillon. Comme indiqué dans le chapitre bibliographie, les ajouts de HCl au système MTS/H_2 initial se traduit par une diminution de la vitesse de dépôt de SiC, HCl agissant comme inhibiteur de dépôt en s'adsorbant sur les sites du Si [Schulberg 1995]. Dans certains cas, les très fortes pressions partielles de HCl s'accompagnent de carbone libre dans le dépôt [Papasouliotis 1998].

v. Essais supplémentaires

Des essais supplémentaires ont été réalisés à 2kPa et T=970°C pour différentes compositions du mélange initial afin d'avoir une vision plus large du lien entre composition de la phase gazeuse, vitesse de prise de masse et composition du solide.

Une première représentation est donnée à la figure III.24. La composition du mélange injecté est donnée par les abscisses et ordonnées tandis que la composition du dépôt est indiquée dans la légende.

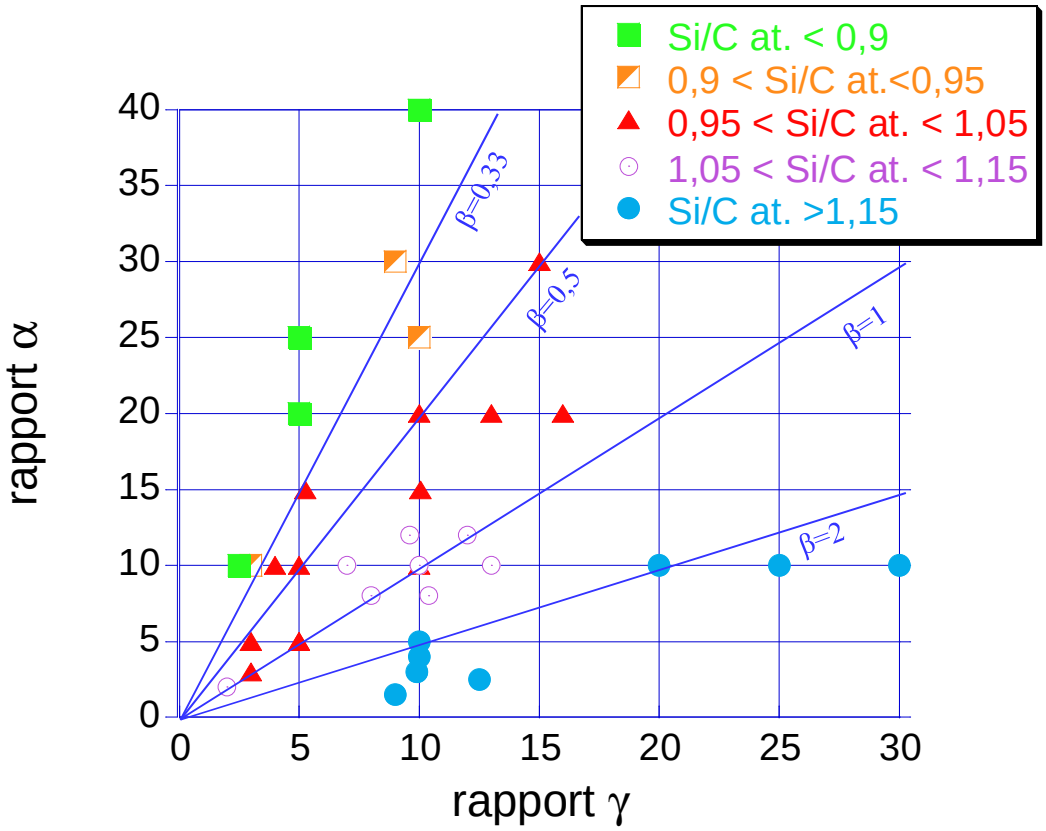


Figure III.24 – Lien entre composition du mélange gazeux initial et de la composition du solide (donnée par le rapport Si/C at.) élaboré à T=970°C et P≈2kPa.

Une présentation de ces mêmes résultats, additionnés des vitesses de prise de masse globale est donnée à la figure III.25.

Une plage de composition de mélange initiale assez étendue ($3<C/Si_{gaz}<9$) permet d'élaborer un dépôt de SiC pur. Lorsque le dépôt est constitué de SiC pur ou de SiC+C, la vitesse globale ne semble pas fortement dépendante de la composition du mélange initial : les vitesses obtenues sont globalement élevées et varient autour de 0,10 mg/min/cm^2. En revanche, la vitesse de prise de masse globale diminue dans le cas des dépôts fortement excédentaires en silicium (Si/C at.>1,15) et des mélanges gazeux proches de $C/Si_{gaz} = 1$.

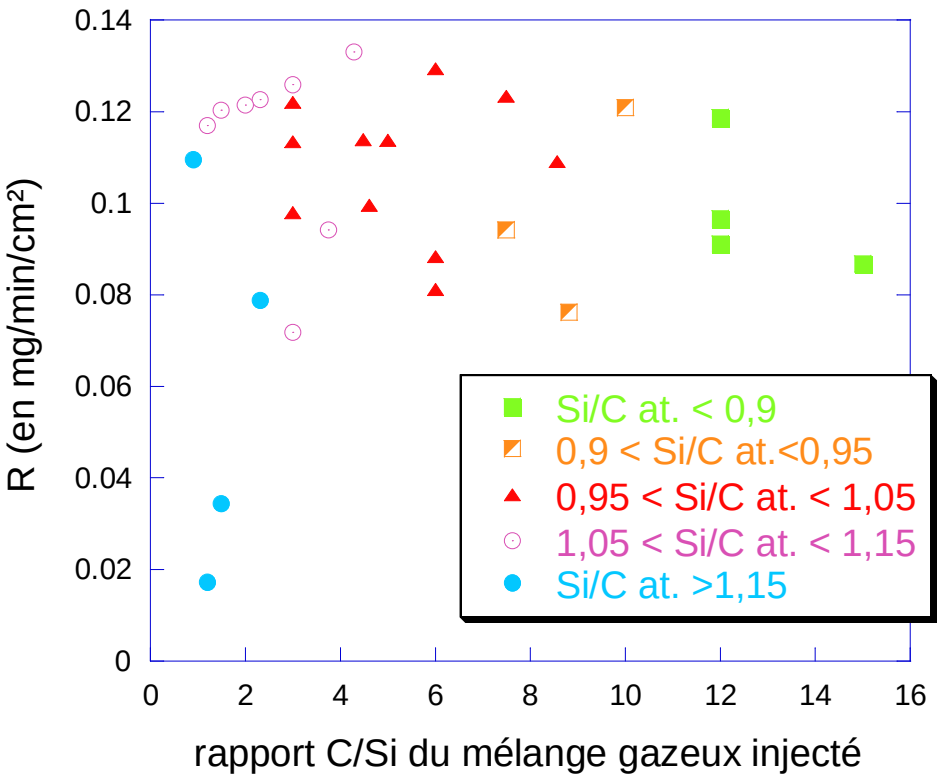


Figure III.25 – Lien entre composition du mélange gazeux initial (donnée par le rapport $C/Si_{gaz}=3/\beta=3*\alpha/\gamma$) et vitesse de prise de masse globale R et composition du solide (donnée par le rapport Si/C at.) à T=970°C et P≈2kPa.

Pour un même rapport C/Si_{gaz} et une même composition atomique de dépôt, des variations de vitesse de dépôt de près de 50% peuvent être observées. Ainsi le rapport C/Si_{gaz} ne suffit pas pour discuter de l'évolution de la cinétique du dépôt. Il faut également examiner entre autres les pressions partielles initiales des précurseurs. Par exemple, l'augmentation du rapport C/Si_{gaz} peut être obtenue en augmentant le débit partiel de propane et en conservant celui du TCS, ouen diminuant le débit de TCS et en gardant celui de propane constant. Le premier cas permet d'obtenir les vitesses de dépôts de SiC pur les plus rapides.

2. Influence de la composition du gaz et du débit total

Lors des études précédentes de l'influence du rapport C/Si_{gaz}, différents domaines de composition du solide ont été identifiés, allant du dépôt riche en silicium au dépôt riche en carbone. Les compositions de mélange associées à ces différents domaines sont reprises dans cette étude cinétique visant à déterminer l'influence du débit total.
Ces différentes compositions ont été choisies car elles appartiennent à différents domaines décrits lors de l'étude de l'influence de la pression partielle de C_3H_8 et $SiHCl_3$ (figures III.16 et III.19). Les compositions y sont représentées par des verticales.

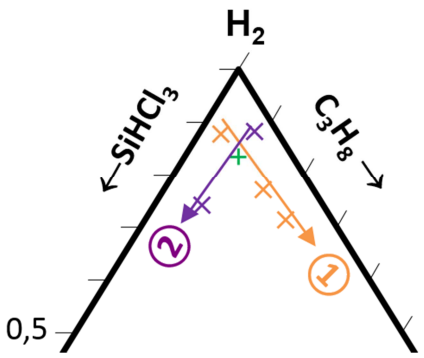


Figure III.26 – Représentation dans un diagramme ternaire $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ des différentes compositions de mélange gazeux étudiées en fonction du débit total.

Les évolutions des vitesses de prise de masse en fonction du débit total sont mises en regard de la composition des dépôts à la figure III.27. L'étude de l'influence de Q_{total} a été décomposée en deux parties, la première étant associée à une variation du débit partiel de C_3H_8 (figure III.27.a) et la seconde à celle du débit partiel de $SiHCl_3$ (figure III.27.b). Les spectres Raman obtenus dans ces différentes conditions sont donnés en figure III.28.

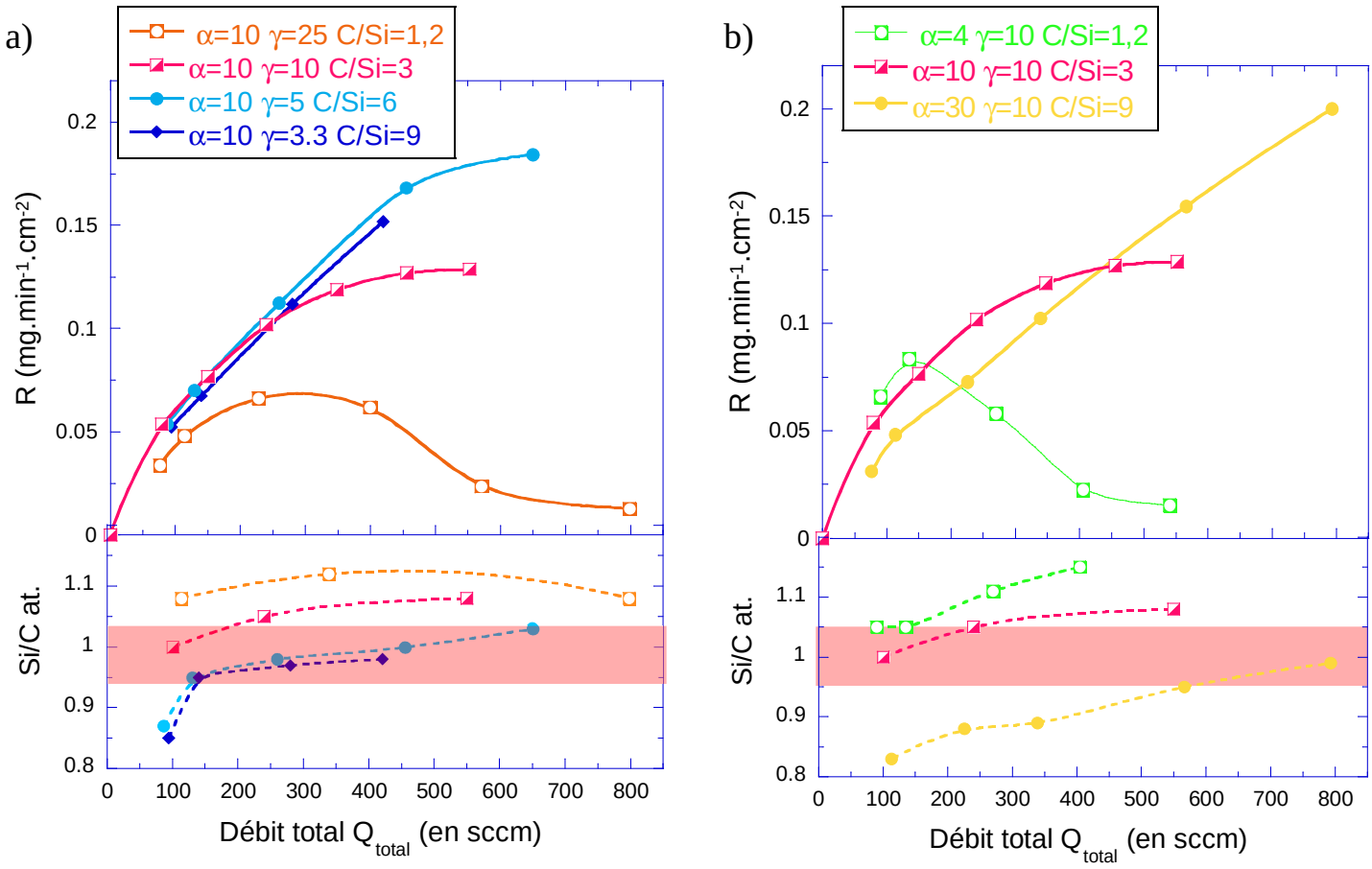


Figure III.27 – Comparaison des vitesses de dépôt pour différentes compositions du mélange initial en fonction du débit total, à P_{totale}=2kPa et T=970°C et Q_{H2}=200sccm . En regard, la composition chimique atomique (Microsonde X) des dépots, la zone rouge représentant la gamme d'incertitude de composition où le dépôt peut etre considéré comme stoechiometrique. (Essais 37 & 66)

La comparaison des vitesses de dépôt obtenues autour de Q_{total} = 240 sccm dans cette étude (figure III.27.a) et pour différentes pressions partielles de propane (figure III.19) montre une même tendance vis-à-vis de la composition du mélange gazeux.
Pour α=10 γ=25 C/Si_{gaz}=1,2, la composition gazeuse la moins riche en propane, la vitesse de dépôt est plus lente quel que soit le débit total. La vitesse de dépôt augmente avec le débit total jusqu'à environ 300 sccm puis diminue fortement au-delà. Le dépôt correspondant est excédentaire en silicium sur l'ensemble du domaine.
L'évolution est similaire pour les autres rapports C/Si_{gaz} étudiés. La vitesse de dépôt augmente rapidement lorsque Q_{total} augmente puis se stabilise à partir d'une valeur de débit total d'autant plus élevée et à une valeur de vitesse d'autant plus grande, que le rapport C/Si_{gaz} est important. Comme il a été précisé plus haut, cette évolution est caractéristique d'une transition d'un régime limité par les transferts de masse à un régime cinétique. L'augmentation du débit total se traduit au niveau du dépôt par l'élimination d'un excès de carbone, dans le cas d'une valeur de Q_{total} très faible pour C/Si_{gaz} égal à 6 et 9, pour tendre vers la stœchiométrie à Q_{total} plus élevé (figure III.28). Les analyses Raman sont cohérentes avec la composition chimique obtenue par Microsonde X (figure III.27).

De la même façon, trois compositions correspondant à des valeurs différentes de P°_{SiHCl3} sont étudiées. Elles ont été choisies dans les trois différents domaines cinétiques identifiés lors de l'étude de l'ordre partiel de TCS en figure III.16. Là encore, l'évolution des vitesses de dépôt pour $Q_{total} \approx$ 240 sccm (figure III.27.b) est cohérente avec l'étude de l'effet de la pression partielle de $SiHCl_3$ (figure III.16).
Pour α=30 et C/Si_{gaz} = 9, la composition la moins riche en trichlorosilane, la vitesse de dépôt augmente linéairement avec le débit total, conformément à un régime RTM. Cette évolution se répercute directement sur la composition du dépôt qui passe d'un large excès de carbone à la stœchiométrie.
Pour α=4 et C/Si_{gaz}=1,2, la composition gazeuse la plus riche en trichlorosilane, la vitesse de dépôt augmente avec le débit total jusqu'à environ 150 sccm puis diminue fortement au-delà. Le dépôt est stœchiométrique aux faibles débits puis devient largement excédentaire en silicium au-delà du maximum de vitesse.

Pour deux mélanges gazeux initiaux tels que C/Si_{gaz} =1,2 avec α=4 γ=10 en figure III.271.b et α=10 γ=25 en figure III.27.a, c.-à-d. pour des compositions particulièrement riches en trichlorosilane, la vitesse de dépôt évolue de façon similaire avec Q_{total}, avec un maximum de R caractéristique et des vitesses chutant fortement à Q_{total} élevé. Les dépôts obtenus contiennent du silicium libre en quantité croissante avec Q_{total}.
Pour $C/Si_{gaz} \geq 6$, c.-à-d. pour les compositions les plus riches en propane, on observe une augmentation continue de la vitesse de dépôt avec Q_{total}. Les vitesses maximales sont donc obtenues pour ces compositions particulieres de la phase gazeuse aux débits totaux les plus élevés. La présence de carbone libre est propre aux faibles valeurs de débits totaux. Cette phase secondaire est progressivement éliminée par l'augmentation du débit total.
L'analyse chimique montre, comme dans les études précédentes, que la quantité de carbone ou de silicium libre retrouvée dans le dépôt est en premier lieu dépendante du rapport C/Si_{gaz} mais qu'elle est aussi dépendante des variations de débit total. Ainsi, les forts débits sont plutôt favorables au co-dépôt de silicium libre alors que les faibles débits favorisent le co-dépôt de carbone libre. Les analyses Raman indiquent, en outre, la diminution de la cristallinité de SiC en présence de silicium libre (figure III.28), phénomène déjà observé aux figures III.18 et III.20.

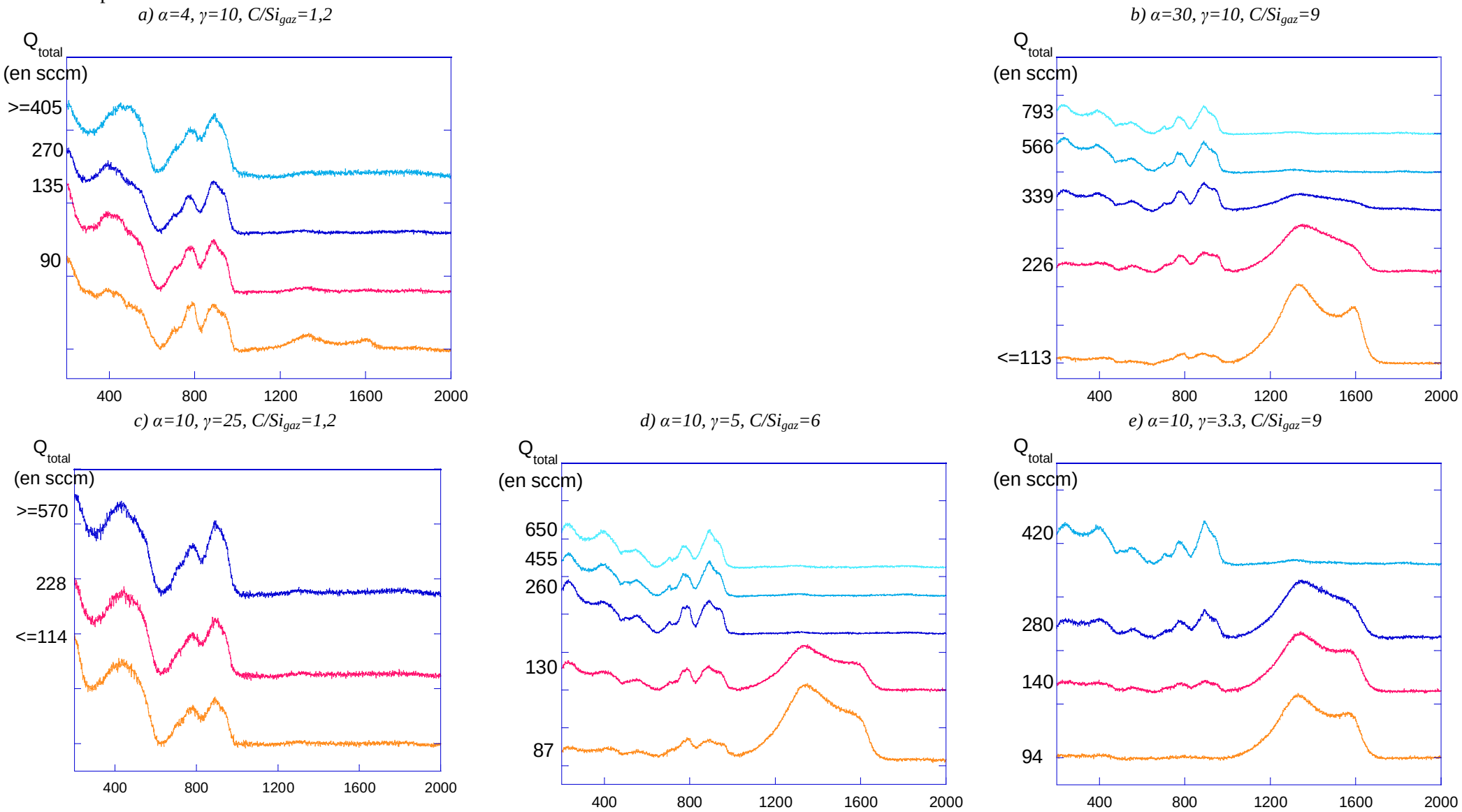


Figure III.28 – Spectres Raman des différentes études présentées à la figure 27. (Essai 66)

3. Influence de la composition des gaz et de la pression totale

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale a été étudiée pour trois compositions différentes de la phase gazeuse initiale. Les résultats sont présentés à la figure III.29.

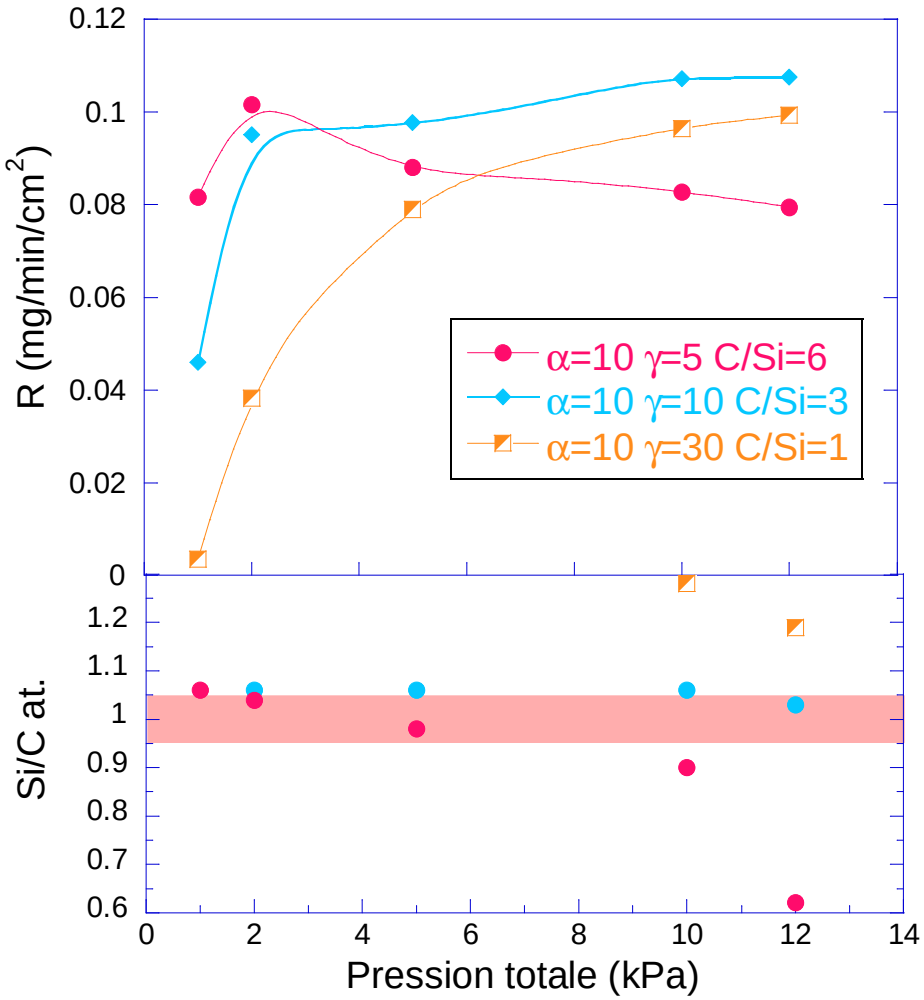


Figure III.29 – mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à T=970°C, 227< Q_{total}<260 sccm et la composition (déterminée par Microsonde X) à α=10 et C/Si_{gaz} variables. La zone rouge représentant la gamme d'incertitude de composition où le dépôt peut etre considéré comme stoechiometrique.(Essai 44)

Pour α=10et C/Si_{gaz}, la composition la plus riche en propane de cette étude, l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale présente un faible maximum à P_{totale}=2kPa. Pour les autres compositions, la vitesse de dépôt augmente fortement avec la pression totale avant de se stabiliser à partir de P_{totale}=2kPa avec C/Si_{gaz}=3 et à partir de P_{totale}=10kPa avec C/Si_{gaz}=1. Ainsi la vitesse de dépôt se stabilise à partir d'une valeur de pression totale d'autant plus faible que la proportion de propane dans le mélange est importante.

Les analyses chimiques présentées à la figure III.29 montrent que la composition du solide est proche de la stœchiométrie à faible pression totale et qu'elle dépend du rapport C/Si_{gaz} du mélange gazeux à pression plus élevée. Les analyses Raman des échantillons sont présentées à la figure III.30.

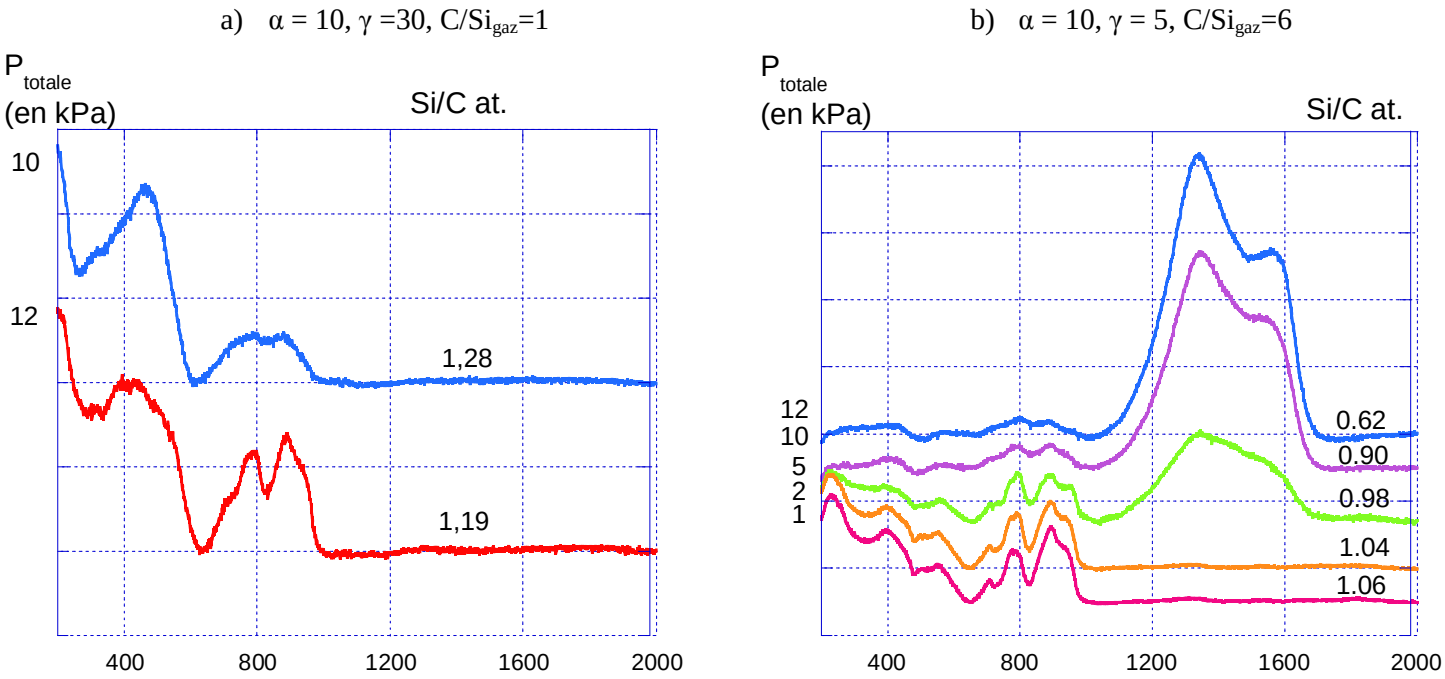


Figure III.30 – Evolution de la composition chimique atomique (Microsonde X) et des phases (Microspectroscopie Raman) lors de l'étude cinétique en fonction de la pression totale. (Essai 44)

Avec un mélange gazeux initial de rapport C/Si$_{gaz}$=1,2 les dépôts contiennent un large excès de silicium, qui est d'autant plus important que la pression est faible (figure III.30.a), Pour un rapport C/Si$_{gaz}$=3, la pression totale n'a que peu d'effet sur la composition chimique qui reste proche de la stœchiométrie (figure III.29). Pour C/Si$_{gaz}$=6, le dépôt est stœchiométrique à basse pression et très largement excédentaire en carbone libre aux hautes pressions (figure III.30.b).

4. Influence de la composition initiale et de la température

L'influence de la quantité de HCl ajoutée dans le mélange gazeux initial sur la vitesse de dépôt en fonction de la température est tout d'abord analysée en figure III.31. La courbe de vitesse, obtenue avec l'ajout de 6sccm de HCl à la composition de référence, est comparée à celle obtenue sans ajout de HCl (diagramme d'Arrhenius présenté en figure III.4).

Globalement, l'évolution est similaire. Alors que l'étude de la pression partielle d'HCl montrait une diminution significative de la vitesse de dépôt à 900°C pour cette valeur de pression partielle de HCl (figure III.23 flèche verte), la similitude des deux courbes d'Arrhénius n'était pas attendue, notamment à basse température.
Une différence notable apparait néanmoins dans le domaine des températures intermédiaires, entre 875 et 950°C. L'ajout de HCl semble en effet faire disparaitre le phénomène d'hystérésis entre la montée et la descente en température, ce qui peut expliquer l'écart de vitesse observé au milieu de ce domaine à 900°C (figure III.23).

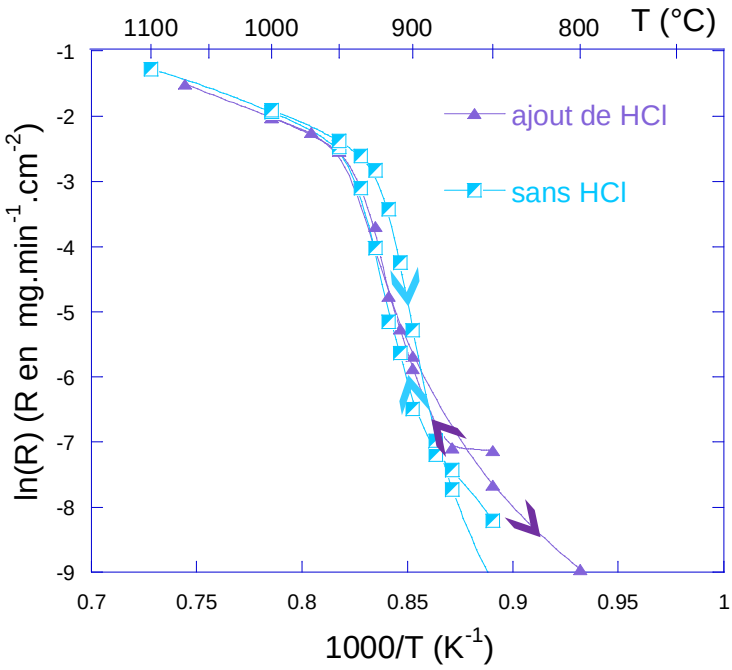


Figure III.31 – Comparaison des cinétiques de dépôts sans et avec ajout de HCl (6 sccm) dans la phase gazeuse à P=2kPa, α=10, β=1, Q_{total} = 240 et 246, de T=1070°C à 800°C puis remontée en température. (Essais 40 &74)

L'évolution de la cinétique de dépôt pour différentes compositions de mélange gazeux représentées dans le diagramme ternaire ci-dessous, est étudiée en fonction de la température.

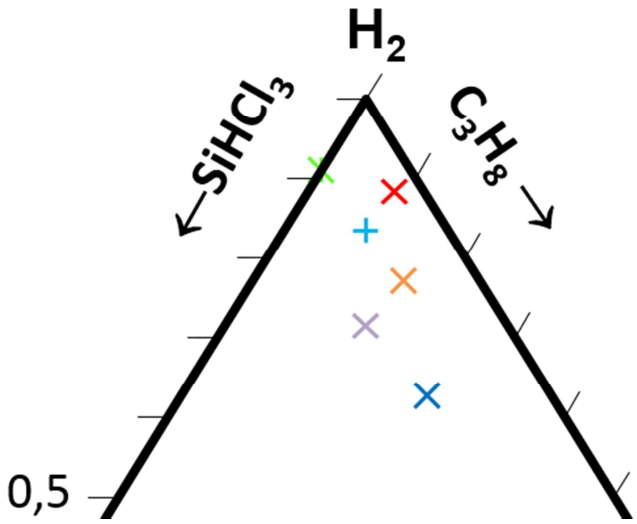


Figure III.32 – Représentation dans un diagramme ternaire $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ des différentes compositions de mélange gazeux étudiées en fonction de la température

Cette évolution est tout d'abord étudiée en fixant le ratio C/Si_{gaz} et en faisant varier le paramètre α. Deux compositions de mélange gazeux ont été portées à différentes températures. En pratique, le débit de dihydrogène a été conservé alors que les débits de propane et TCS évoluent proportionnellement. L'évolution des cinétiques de dépôt est présentée à la figure III.33 sous forme de diagrammes d'Arrhenius.

Dans les deux figures III.33 a et b, le changement de rapport α à rapport C/Si_{gaz} fixé ne provoque pas de changements importants de cinétique. L'étude du dépôt par Microscopie Raman (non présentée ici) et Microsonde X montre également des évolutions très similaires. Ces résultats corroborent ceux de l'influence de la pression partielle de H_2 à 970°C (figures III.21 et III.22).

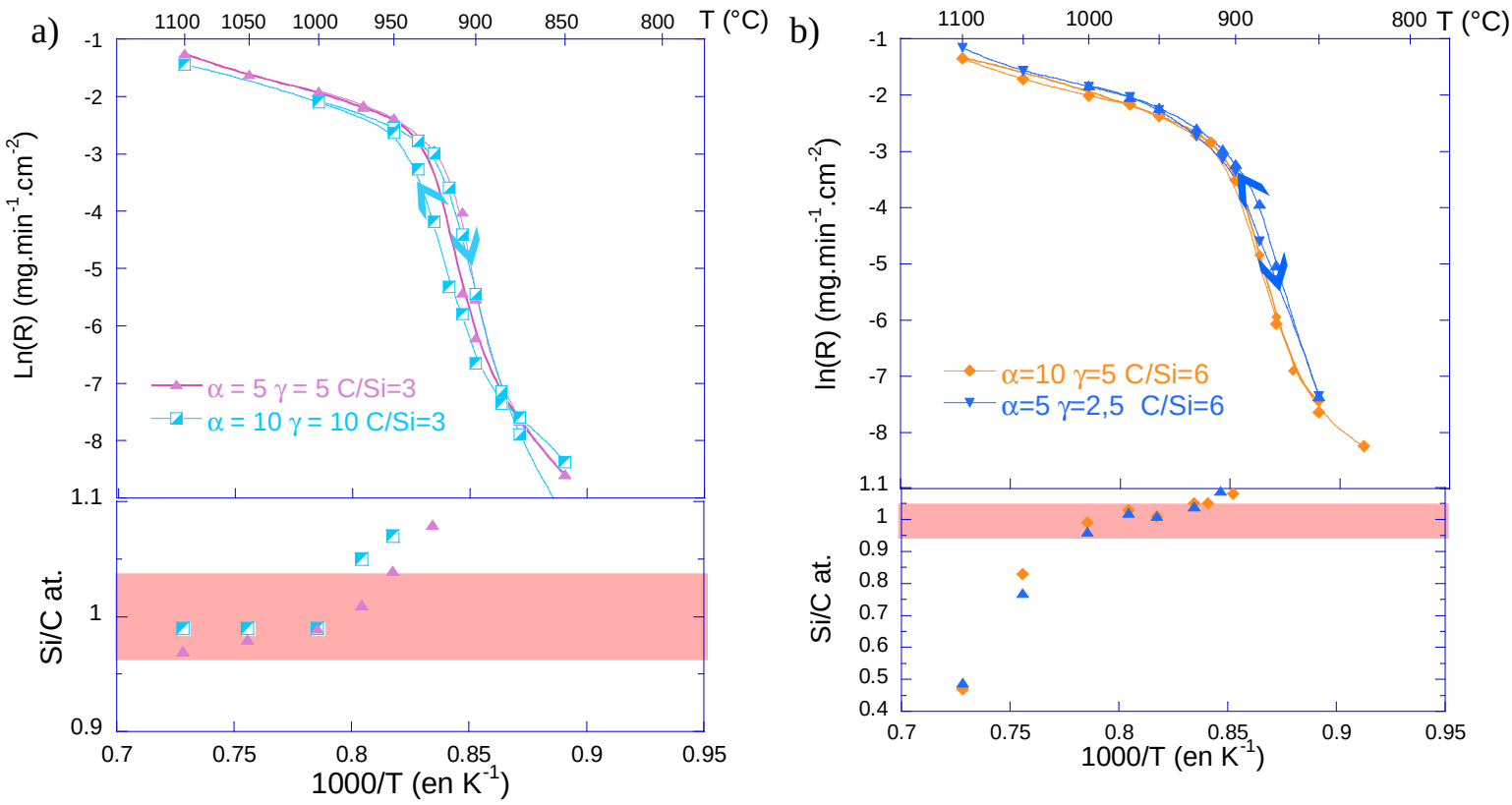


Figure III.33 – Diagramme d'Arrhenius du mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H2$, 800<T<1100°C, P_{totale}=2kPa, Q_{H2} = 200 ou 175 sccm, Q_{SiHCl3} = 20 ou 35 sccm, Q_{C3H8} = 20, 35, 40 ou sccm. La zone rouge représente la gamme d'incertitude de composition où le dépôt peut etre considéré comme stoechiometrique. (Essais 40, 41, 42 et 43)

Dans la suite de ce travail, les études se sont concentrées sur des mélanges de ratio C/Si_{gaz} différents.

Le premier mélange considéré est constitué seulement de dihydrogène et de trichlorosilane à α=10, c.-à-d. complétement dépourvu de propane (C/Si_{gaz}=0). Des problèmes de répétabilité sont apparus et ont conduit à refaire les mesures plusieurs fois selon différents protocoles. Les résultats sont présentés à la figure III.34.

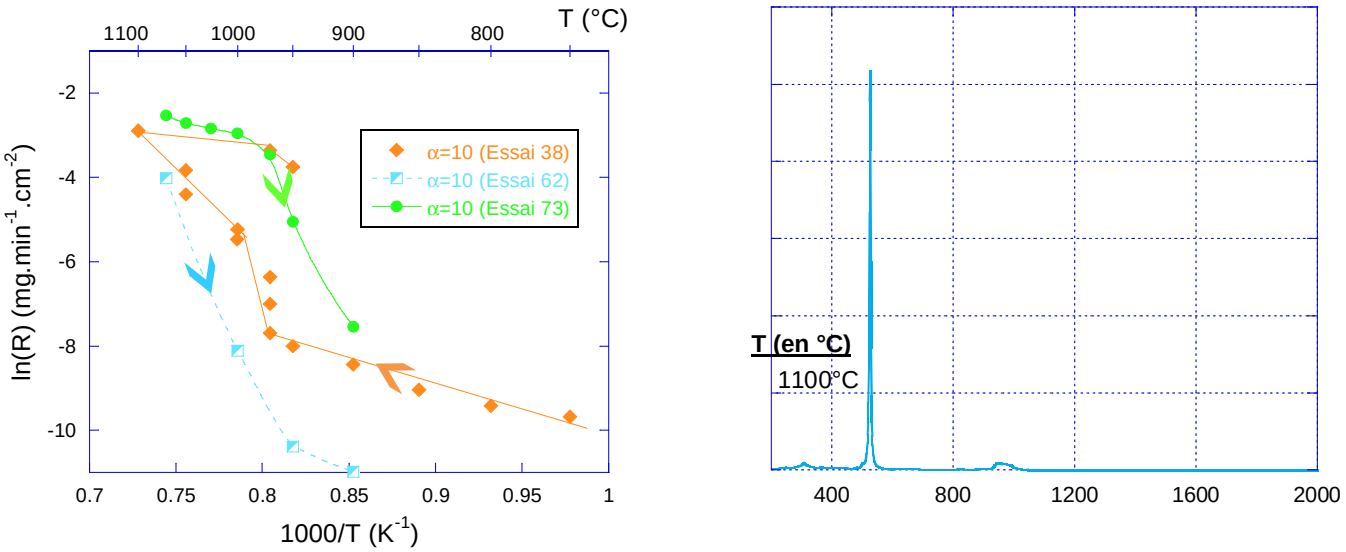


Figure III.34 – a. Etude cinétique de la CVD du silicium à partir du mélange $SiHCl_3/H_2$ pour différents essais de reproductibilité. La composition est de Q_{H2} = 200 sccm, Q_{SiHCl3} = 20 sccm et Q_{total} = 220 sccm soit α = 10 et P_{totale} = 2kPa. Protocole de l'essai 38 : mesures effectuées en descente en température puis en remontée avec purge des gaz réactifs entre deux mesures; protocole de l'essai 62 mesures effectuées seulement en descente en température avec purge ; protocole de l'essai 73 : mesures enregistrées en descente en température, avec l'injection en continue des précurseurs (sans purge). b. spectre Raman enregistré pour les couches élaborées à haute température (Essais 38, 62 & 73)

La comparaison des valeurs de vitesse de dépôt pour des températures identiques entre les différents essais met en évidence une non répétabilité des mesures non négligeable, notamment dans le domaine de températures comprises entre 900 et 1000°C. Dans l'étude en température du système SiH_2Cl_2/H_2 avec α=30 et P=2kPa, Langlais *et al.* ont montré que des régimes transitoires de plus de 3000s étaient observables avant l'apparition d'un régime stabilisé [Langlais 1991], ce qui pourrait expliquer ici les écarts de vitesse des différentes mesures. Si la valeur absolue de la vitesse varie, la variation de la vitesse de dépôt avec la température semble elle reproductible. Trois domaines sont visibles. Un premier domaine est observable à basse température entre 750 et 900°C où la vitesse de dépôt augmente peu. La vitesse de dépôt n'est que faiblement activée thermiquement, avec une énergie d'activation apparente de 90 $kJ.mol^{-1}$. Un domaine de transition apparait pour des températures moyennes, entre 900 et 970°C, où la vitesse de dépôt augmente fortement avec la température et fluctue au cours du temps. Enfin, au-dessus de 1000°C, la vitesse de dépôt continue d'augmenter linéairement avec la température. L'énergie d'activation apparente de ce domaine est comprise entre 200 et 370kJ/mol. Langlais *et al.* observent, eux, en dessous de 1000°C un régime cinétique avec une énergie d'activation de 170kJ/mol.
A 1100°C, le dépôt est constitué de silicium bien cristallisé (figure III.34.b). Les couches élaborées à plus basse température ne sont pas distinguables mais un phénomène de fluorescence apparait. Celui-ci, déjà observé à basse température pour le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, peut ainsi être directement associé aux espèces chlorosiliciées, probablement partiellement oxydés.

L'influence de la proportion de propane introduit dans le mélange gazeux initial sur la vitesse de dépôt est étudiée en fonction de la température en figure III.35. Trois valeurs de C/Si_{gaz} de 0, 3 et 6 ont été appliquées en injectant respectivement 0, 20 et 40sccm de propane à 20 sccm de TCS et 200 sccm de H_2 (α=10).

Les mesures obtenues pour les compositions C/Si_{gaz} égales à 3 et 0 ont précédemment été décrites (figures III.4 et III.34). L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température pour la

composition C/Si_{gaz}=6, la composition la plus riche en propane, présente trois régimes cinétiques similaires à ceux déjà identifiés pour C/Si_{gaz}=3. L'analyse du solide est présentée à la figure III.36.

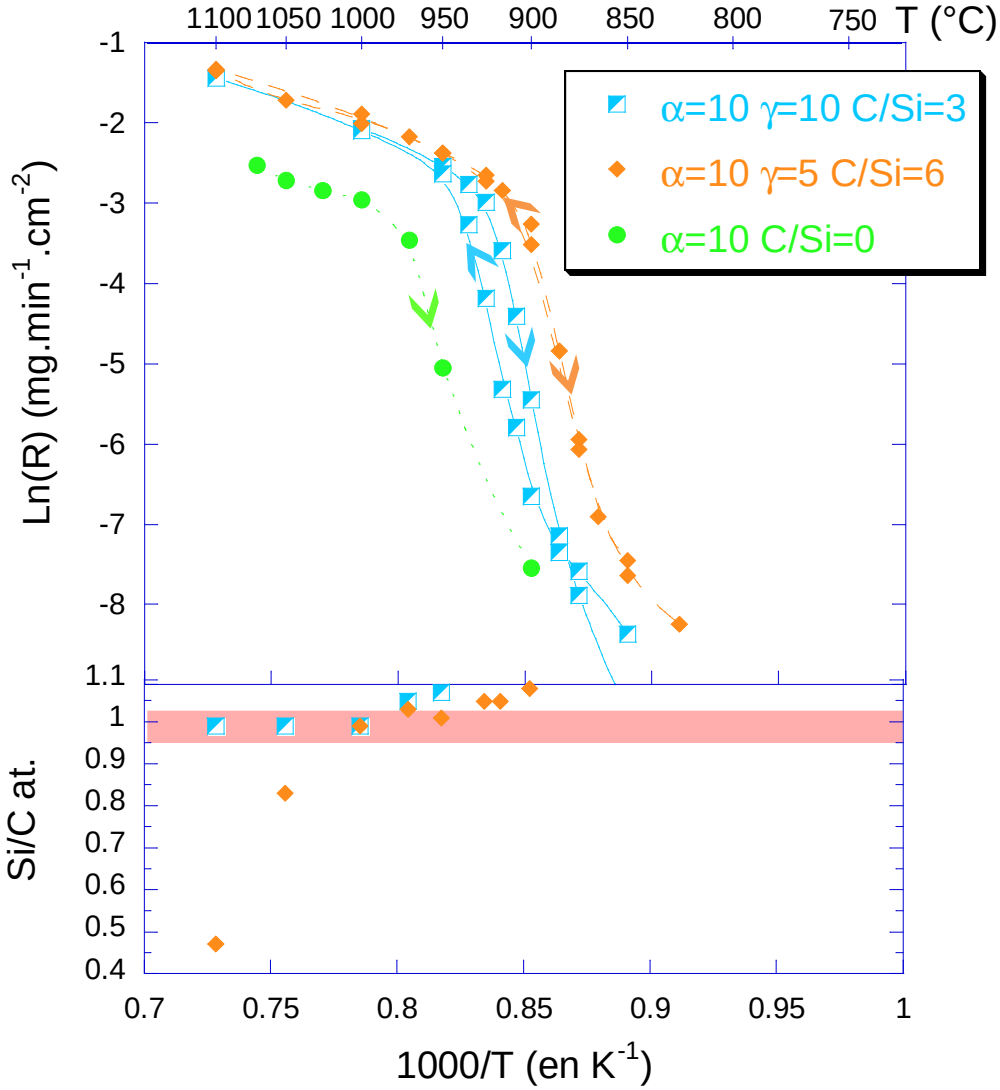


Figure III.35 – Diagramme d'Arrhenius obtenus à P_{totale}=2kPa, Q_{total}=200 ou 220 ou 260sccm avec α =10 et C/Si_{gaz} variable. En regard, la composition chimique atomique (Microsonde X) des dépots, la zone rouge représentant la gamme d'incertitude de composition où le dépôt peut être considéré comme stoechiometrique. (Essais 40, 41 & 73)

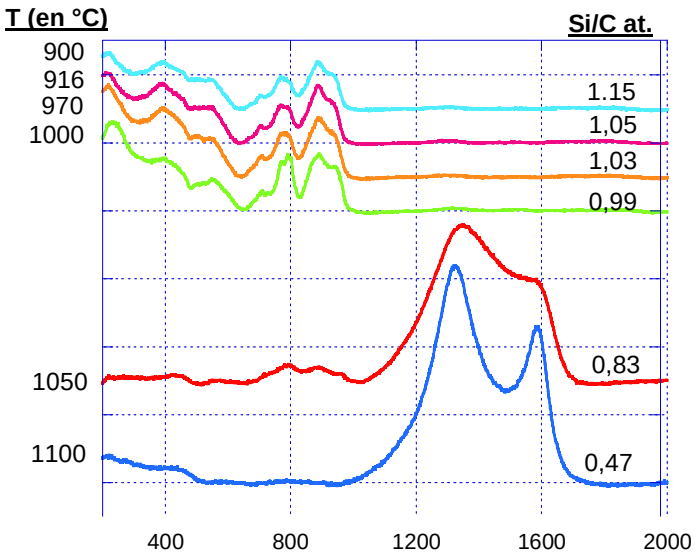


Figure III.36 – Spectres Raman et composition chimique atomique par microsonde X du dépôt obtenu à α=10 et C/Si$_{gaz}$ = 6 et différentes températures en figure III.35. (Essai 41)

A basse température, de 825 à 860°C, les vitesses de dépôt sont très faibles. Aucune analyse du solide n'a pu être effectuée.

Aux températures intermédiaires, de 860 à 900°C, la vitesse de dépôt augmente rapidement avec la température. Les énergies d'activation sont supérieures à 1000 kJ.mol^{-1}. Le phénomène d'hystérésis précédemment décrit tend à disparaitre. Le dépôt élaboré à 900°C, à l'extrémité haute du régime de type RCC2 décrit pour la composition de référence, est constitué d'un co-dépôt de SiC et de silicium libre amorphe. Ce régime est similaire au régime.

A haute température, de 916°C à 1100°C, les vitesses de dépôt montrent l'apparition d'un régime cinétique d'énergie d'activation moyenne de 100 kJ.mol^{-1}, de type RTM+RCC3 comme pour la composition de référence. Conformément à la faible dépendance de la vitesse de dépôt vis-à-vis de P°_{C3H8} à T=970°C (figure III.19), la cinétique de dépôt n'est pas influencée par la pression partielle de propane au sein de ce dernier régime. En revanche, l'augmentation du rapport C/Si$_{gaz}$ décale l'apparition du régime RTM+RCC3 à plus basse température (916°C contre 950°C). Le spectre Raman du dépôt élaboré à 916°C ne montre pas de traces de silicium libre dans le dépôt. Ainsi, la gamme de température de dépôt de SiC pur est étendue à plus basse température pour un rapport C/Si$_{gaz}$ plus élevé. En revanche, les bandes du carbone apparaissent à partir de 1050°C sur les spectres Raman, en accord avec la microsonde X. Ce changement de composition ne s'accompagne pas d'un changement de vitesse de dépôt, ni d'énergie d'activation.

Un type d'essai relativement similaire a également été réalisé par Choi et *al.* à partir d'un mélange $CH_3SiCl_3/C_3H_8/H_2$ à α=100 et β variable (le rapport C/Si$_{gaz}$ varie entre 1 et 2) fonctionnant à pression atmosphérique et entre 1100 et 1500°C dans un réacteur à paroi froide [Choi 1992]. Les diagrammes d'Arrhenius montrent un premier régime limité par les réactions chimiques jusqu'à T=1250°C, suivi par un régime limité par la diffusion à plus haute température. Leurs observations sont similaires aux nôtres : pour les compositions étudiées, le nombre de régime cinétique et les énergies d'activation associées sont conservées mais l'augmentation du rapport C/Si$_{gaz}$ tend également à décaler l'apparition du deuxième régime cinétique à plus basse température.

Enfin, l'influence conjuguée de α et de C/Si$_{gaz}$ a été étudiée en faisant varier seulement le débit de $SiHCl_3$ introduit dans le mélange gazeux initial. Deux compositions (α=10, C/Si$_{gaz}$ = 3) et (α=30,

C/Si_{gaz} = 9) ont été caractérisées, correspondant à des débits de TCS de respectivement 20 et 6,6 sccm.

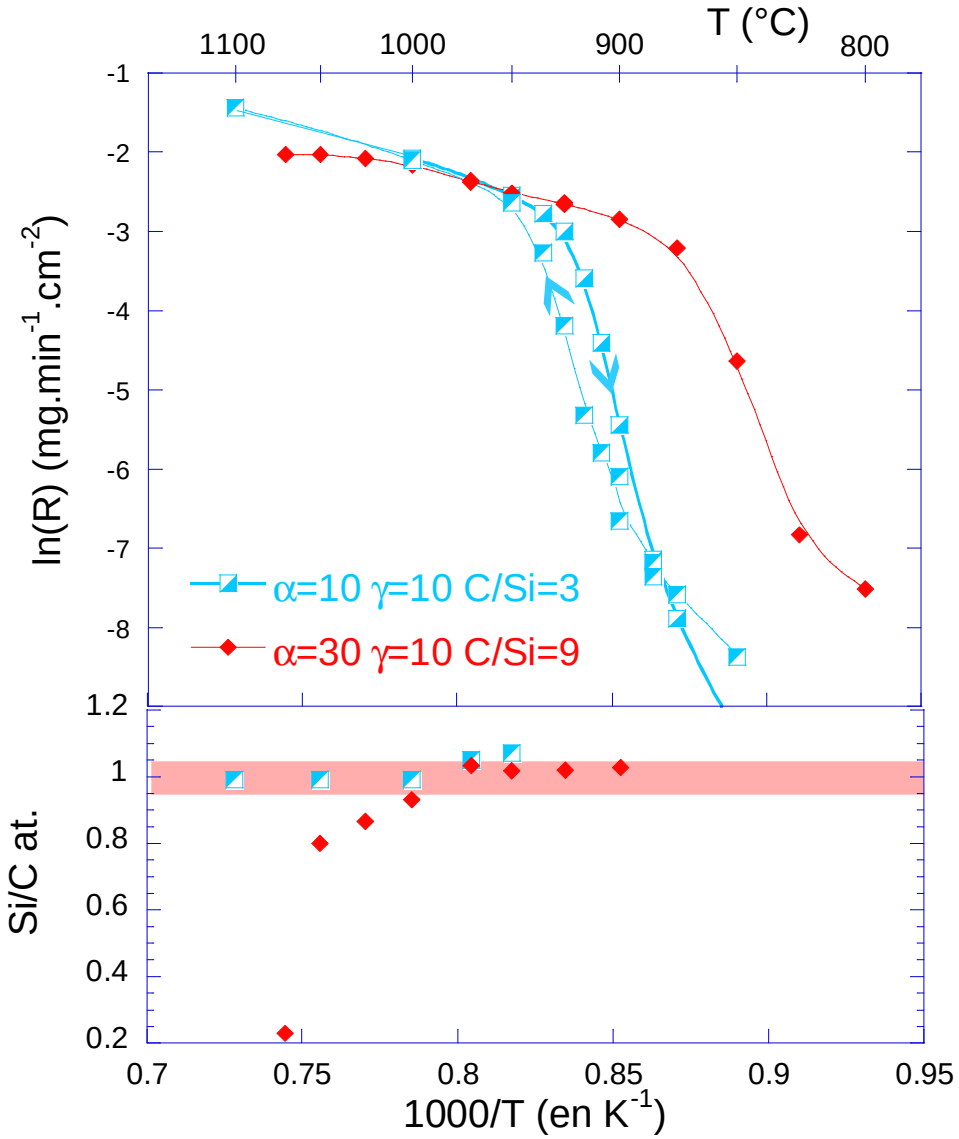


Figure III.37 – Diagramme d'Arrhenius du mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à P_{totale} =2kPa, Q_{total}=240 ou 227 sccm avec α et C/Si_{gaz} variables. En regard, la composition chimique atomique (Microsonde X) des dépots, la zone rouge représentant la gamme d'incertitude de composition où le dépôt peut etre considéré comme stoechiometrique. (Essais 40 et 62)

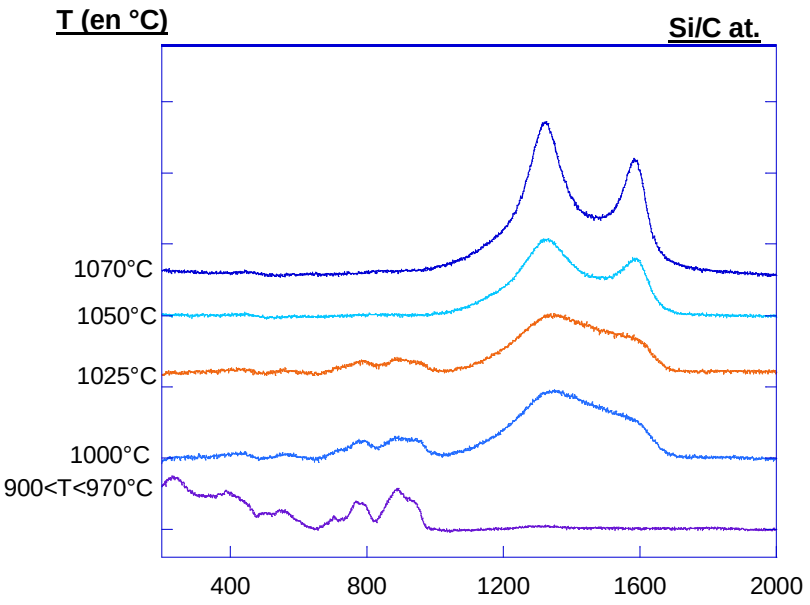


Figure III.38 – Spectres Raman et composition chimique atomique par microsonde X du dépôt obtenu pour α=30 et C/Si$_{gaz}$=9 (figure III.37).

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température pour la composition α=30 et C/Si$_{gaz}$=9, la plus pauvre en TCS, présente quatre régimes de dépôt distincts.
A basse température, entre 800 et 825°C, les vitesses de dépôt sont particulièrement faibles. Aux températures intermédiaires, au-dessus de 825°C et jusqu'à 900°C, la vitesse de dépôt augmente rapidement avec la température, avec une énergie d'activation de l'ordre de 750 kJ.mol^{-1}. Le phénomène d'hystérésis, précédemment identifié dans le régime RCC2 pour la condition de référence n'apparait pas. A la différence des autres compositions étudiées, aucune trace de silicium libre n'est détectée dans le dépôt y compris à basse température. De 900°C à 1000°C, les vitesses de dépôt augmentent linéairement avec une énergie d'activation moyenne de l'ordre de 80 kJ/mol, similaire à celle obtenue pour le régime RTM+RCC3 pour la composition de référence. En accord avec l'étude de l'influence de P°_{SiHCl3} (figure III.16), la vitesse de dépôt est légèrement plus faible pour α=30 et C/Si$_{gaz}$=9 que pour la composition de référence. Cette composition fait apparaitre le régime cinétique RTM+RCC3 à encore plus basse température (900°C) que la composition α=10 et C/Si$_{gaz}$=6 (916°C) ou α=10 et C/Si$_{gaz}$ =3 (950°C). Les spectres Raman des dépôts élaborés entre 900 et 970°C montrent un dépôt de SiC similaire à ceux observés dans les précédentes études à T>970°C, c.-à-d. sans présence de phase secondaire. A partir de 1000°C, les vitesses de dépôt deviennent indépendantes de la température. En accord avec l'étude des vitesses de dépôt en fonction du débit total pour cette composition à 970°C (figure III.27.b), le régime est alors purement limité par les transferts de masse. Le changement de régime de dépôt à haute température est corrélé avec un l'apparition d'un excès de carbone très désordonné visible par spectroscopie Raman. Au sein de ce régime, l'augmentation de température se traduit par une organisation progressive de la phase carbonée qui se traduit par un affinement des pics D et G sur les spectres Raman.

L'analyse du solide élaboré à différentes températures et compositions du mélange initial montre qu'il est possible d'élaborer du carbure de silicium pur sur une plage de température comprise entre 1100 et 900°C, en adaptant le rapport C/Si$_{gaz}$ du mélange initial. A basse température, il est nécessaire d'enrichir en hydrocarbure le mélange gazeux initial pour conserver la stœchiométrie.

Cependant, comme on peut le voir en figure III.39, la morphologie de surface du dépôt stœchiométrique élaboré à T=900°C pour α=30 et C/Si_{gaz}=9 est très différente de celle observée pour la condition de référence (figure III.6). On distingue un entrelacement de crêtes parallèles à la surface du dépôt et orientées aléatoirement, dont l'une des deux faces est lisse et l'autre feuilletée.

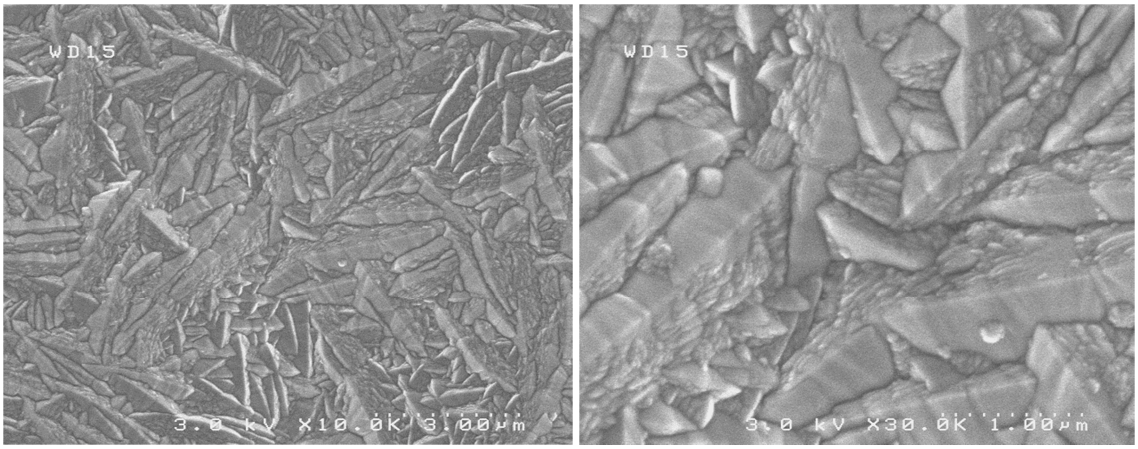


Figure III.39 – Morphologie de surface d'une couche élaborée à T=900°C, α=10 C/Si_{gaz}=4,5, P_{totale}=2kPa

Pour ce même échantillon, l'allure du spectre Raman évolue (figure III.40). Les pic TO et LO du SiC augmente fortement avec l'augmentation de température et la diminution du rapport C/Si_{gaz} (les spectres sont enregistrées sur des coupes transverses). Ce phénomène indique un changement de l'orientation préférentielle des cristallites de SiC au sein du dépôt [Chollon 2007].

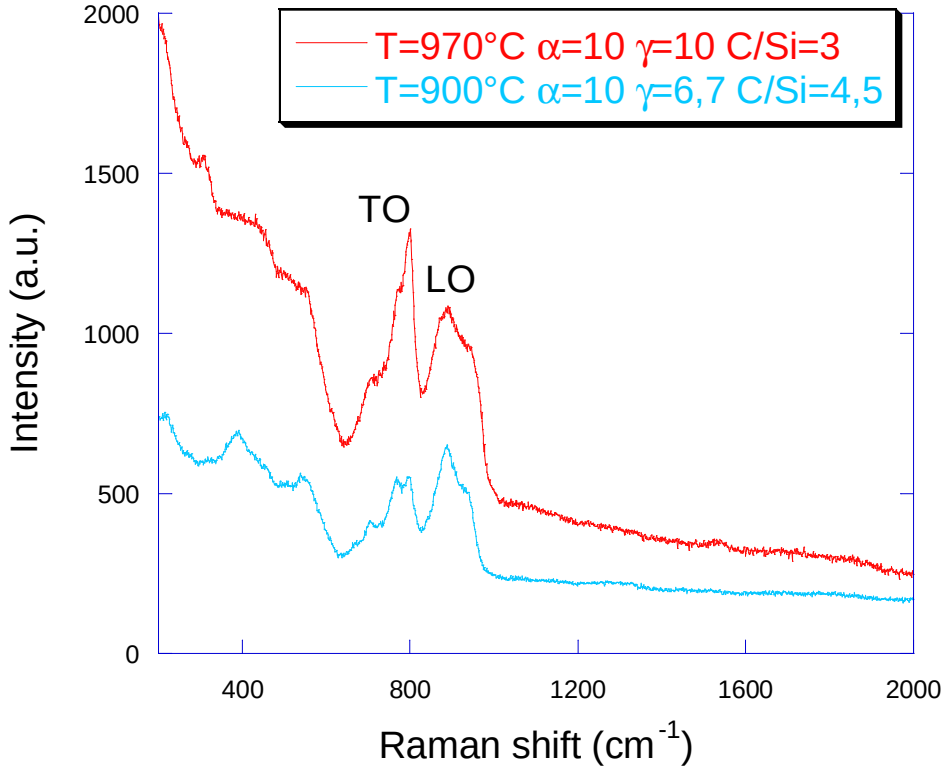


Figure III.40 – Analyse Raman de la section transverse de dépôt de composition stœchiométrique, élaborés dans des conditions différentes. (Essais 75 et 76)

Nous avons vu que l'analyse DRX du dépôt élaboré dans les conditions de référence (figure III.7) montre une texture marquée selon l'axe (111). La même analyse a été effectuée sur le second échantillon. Comme pour les pics Raman, les intensités relatives des pics de diffractions sont radicalement modifiées (figure III.41).

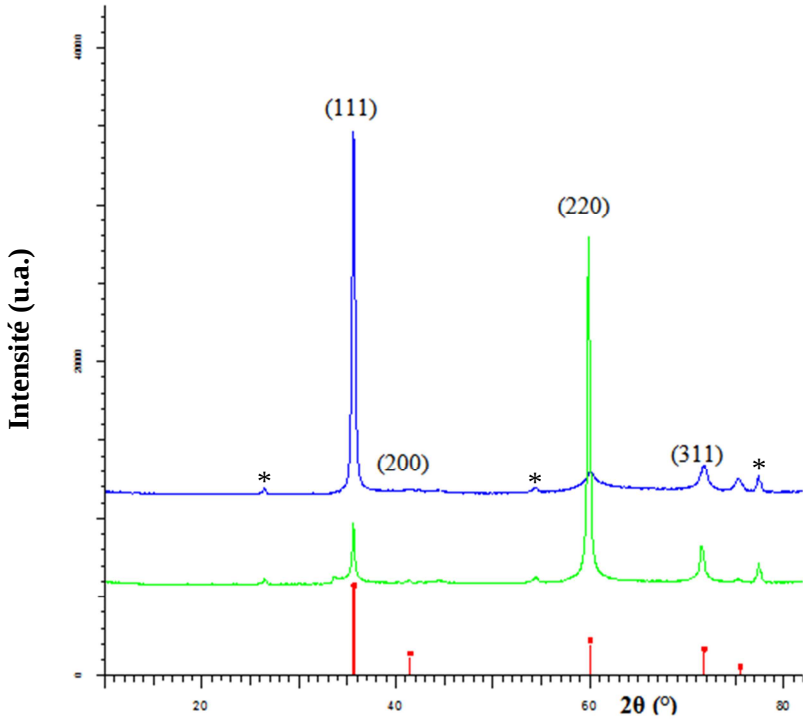


*Figure III.41 – Diffractogramme θ-θ des rayons X du dépôt élaboré à partir d'un mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ en vert α=10 et C/Si_{gaz}=4,5 Q_{total}=250 sccm à T=900°C et P=2kPa ; en bleu mesure effectuée sur l'échantillon élaboré à 970°C présenté en figure III.7. En rouge, les pics de SiC de la base de données JCPDF, * substrat de graphite (Essai 76)*

Pour le dépôt élaboré à 900°C (courbe verte), l'analyse DRX indique une phase de SiC fautée, visible par la présence d'un épaulement à gauche du pic (111). Les intensités relatives des pics de diffraction indiquent une orientation préférentielle des cristallites du dépôt selon l'axe <220>.
Les coefficients de texturation TC_{hkl} ainsi que les tailles moyennes apparentes des cristallites D sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau III.5– coefficients de texturation et taille moyenne apparente des cristallites selon les différents plans hkl obtenues par analyse du diffractogramme présenté en figure III.44 en vert.

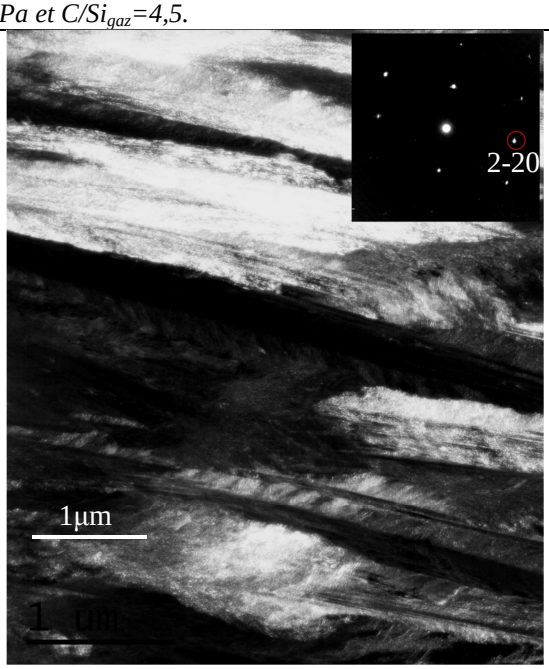
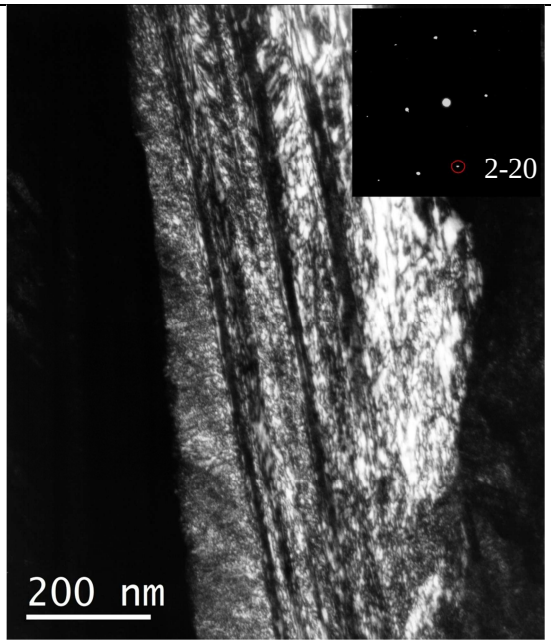
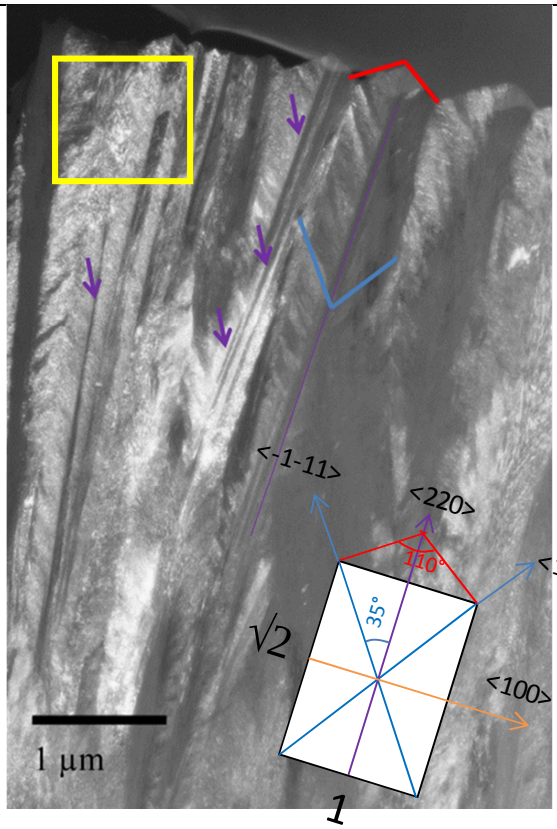
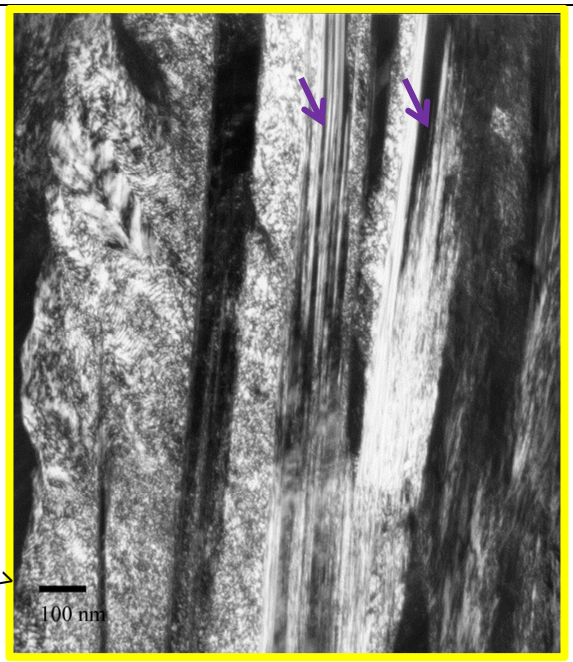
hkl	TC_{hkl}	D (en nm)
111	0,12	39
220	2,29	46
311	0,59	26

Outre la texture marquée selon l'axe <220>, les tailles apparentes des cristallites sont largement supérieures à celles obtenues à 970°C, en contradiction apparente avec la diminution de la température d'élaboration. Ces valeurs pourraient cependant être surestimées à cause d'un effet de distribution de taille de cristallites.
Une seconde analyse DRX (diffractogramme non représenté ici) a été effectuée sur la tranche de l'échantillon, de façon à ce que les plans perpendiculaires à la surface de l'échantillon diffractent.

La faible épaisseur du dépôt laisse apparaitre le substrat de graphite. Les intensités des pics (111) et (220) du SiC sont proches de l'intensité théorique de la poudre de SiC, ce qui indiquent une absence d'orientation préférentielle du dépôt dans le plan perpendiculaire au substrat. Cette analyse permet de conclure que les cristallites du dépôt sont orientées préférentiellement avec l'axe <220> parallèle à la direction de croissance, les cristallites étant eux-mêmes orientés aléatoirement autour de cet axe.

Ce même échantillon a été observé au MET après amincissement ionique (Tableau III.6.a). Après avoir selectionné la tache de diffraction (2-20) sur le diagramme de diffraction, les clichés correspondant en fond noir font apparaitre les cristallites orientées selon l'axe <220>. Les images laisse apparaitre des domaines caractéristiques d'une centaine de nm de largeur et de plusieurs µm de longueur, alignés parallèlement les uns par rapport aux autres le long de l'axe <220>, perpendiculairement au substrat. Ce résultat confirme les tailles importantes de cristallites orientées selon l'axe <220> déduites des analyses DRX.
En se rapprochant de la surface du dépôt, on distingue les prismes identifiés par MEB, caractérisant la morphologie de surface (figure III.39). L'angle mesuré entre les deux faces du prisme (traits rouges dans le tableau III.6.b) est d'environ 110°. Les clichés MET en fond noir à faible grandissement font apparaitre le long des domaines 220 (marqués par des flèches violettes) des stries de contraste parallèles en forme de plume. Cette alternance de stries rappelle les fautes d'empilement observées dans les dépôts orientés <111>. Elles sont parallèles entre elles (trais bleus sur dans le tableau III.6.b) et quasiment perpendiculaire aux facettes présentes en surface. L'angle mesuré entre les droites bleu et violette est de 35°, ce qui correspond à l'angle entre les axes <220> et <111> de la structure SiC cubique (représenté sur le schéma au tableau III.6.b).

Tableau III.6- Regroupement des différentes observations au MET de l'échantillon élaboré à T=900°C, P=2kPa et C/Si$_{gaz}$=4,5.

a)Au cœur du dépôt		
b)En surface du dépot		

5. Synthèse et discussion

i. Orientation préférentielle du dépôt

L'intensité relative des pics Raman principaux de SiC TO et LO évolue suivant les conditions d'élaboration. Les différentes études menées ont montré l'influence de la température (figure III.5) conjugué à celui du rapport C/Si_{gaz}. La diminution de la température et l'augmentation de C/Si_{gaz} permet d'élaborer SiC pur à plus basse température que 970°C avec la composition de référence (figure III.17), mais l'intensité relative du pic TO devient dans ce cas supérieure à celle du pic LO (figure III.39). Notons que l'augmentation de pression partielle de H_2 (figure III.21) et du débit total (figure III.27), semble également accentuer l'intensité relative du pic LO par rapport au pic TO.
Les mesures DRX menées sur les matériaux élaborés respectivement à 970°C, C/Si_{gaz} =3 et 900°C, C/Si_{gaz}=4,5, indiquent un changement de l'orientation préférentielle du dépôt, respectivement de la direction cristallographique <111> à la direction <220> (figures III.7 et III.40).

Il parait intéressant de comprendre le lien entre les conditions d'élaboration et l'orientation préférentielle du dépôt. Nous allons discuter successivement l'influence de la température et du rapport C/Si_{gaz}.

Loumagne *et al.* ont montré que le dépôt élaboré à partir du système MTS/H_2 en dessous de 1100°C, dans le régime RTM, est stœchiométrique et texturé suivant l'axe <111> [Loumagne 1995 C]. Chin *et al.* ont également employé un mélange MTS/H_2 dans une gamme de températures plus élevées, entre 1150 et 1600°C, pour différents rapports α (compris entre 1,1 et 40) et différentes pressions totales (comprises entre 8,6 et 66,5 kPa) [Chin 1977]. L'orientation préférentielle des cristallites dans le dépôt est selon l'axe <111> jusqu'à 1300°C puis selon l'axe <220> au-delà de 1400°C. L'apparition de l'orientation préférentielle <220> à haute température est en contradiction avec nos résultats.
Le ratio C/Si et la nature des précurseurs initiaux semblent également avoir une influence. Les études sur le système MTS/H_2 peuvent être complétées par l'étude de Choi *et al.* qui utilise un mélange $MTS/C_3H_8/H_2$ entre 1200 et 1500°C à pression atmosphérique dans un réacteur à paroi froide [Choi 1992]. Pour le système MTS/H_2, seule l'orientation préférentielle (220) apparait à haute température dans le régime RTM. L'augmentation du rapport C/Si_{gaz}, par l'introduction de C_3H_8, montre clairement une orientation préférentielle du dépôt dans le plan (111) pour l'ensemble des températures étudiées, que le régime soit RTM ou RCC.
L'étude de Kuo *et al.* qui porte sur un mélange $MTS/CH_4/H_2$ à P=4,7kPa entre 1200 et 1500°C, dans un réacteur à paroi chaude vient nuancer ce résultat [Kuo 1990] : dans le régime RCC à 1300°C, l'augmentation du rapport C/Si_{gaz} provoque un changement d'orientation préférentielle des cristallites de l'axe <111> vers l'axe <220>. Cette tendance est assez similaire aux conditions et effets que nous observons. En revanche, à 1450°C où l'on observe une décroissance de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la température, due à des phénomènes de nucléation en phase homogène, c'est l'inverse qui est observé.
Kim *et al.* proposent une étude similaire de l'influence du rapport C/Si_{gaz} sur la cinétique de dépôt et l'orientation préférentielle du dépôt à partir d'un mélange composé de $SiCl_4/CH_4/H_2$ à T=1300°C et P_{totale} variant entre1,3 et 6,5 kPa, dans un réacteur à parois chaudes [Kim 1996]. Les auteurs arrivent à la conclusion que les vitesses de dépôt les plus élevées, obtenues en augmentant

le ratio C/Si_{gaz} jusqu'à 1, favorisent l'orientation {220}, en accord avec les résultats de Kuo *et al.* de l'étude précédente.
Lin *et al.* emploient un mélange $SiCl_4/C_3H_8/H_2$ de composition α=16,7 et C/Si_{gaz} =0,02à P_{totale}=13,3kPa, et étudient à l'aide d'un réacteur à paroi froide l'influence de la température entre 1300 et 1800°C dans un [Lin 1995]. Dans un régime de dépôt RCC à 1300°C, l'orientation préférentielle est suivant l'axe <111> alors qu'au-dessus de 1400°C, c'est la croissance suivant l'axe <220> qui est privilégiée. Lin *et al.* étudient également l'influence du ratio C/Si du mélange gazeux initial, qui varie entre 0,2 et 0,88 à T=1500°C. Ils montrent que la vitesse de croissance du dépôt augmente linéairement avec l'augmentation de C/Si et qu'un changement d'orientation préférentielle du dépôt apparait de (220) à (111), soit l'inverse de Kuo *et al*.

Bien que les deux orientations préférentielles (111) et (220) soient régulièrement observées pour l'élaboration de SiC_β polycristallin par CVD dans la littérature, le lien entre l'orientation préférentielle et les conditions d'élaboration n'est pas universel, ni expliqué de façon concluante. L'influence de la température et du rapport C/Si de la phase gazeuse, mais aussi celle de la pression totale et de P°_{H2}, déterminent néanmoins l'orientation préférentielle du dépôt.
On peut penser que les évolutions de texture sont dues en partie au changement de précurseurs effectifs et donc de la chimie homogène qui en découle ou bien d'une transition dans le processus de nucléation ou de croissance, c.-à-d. dans le mécanisme hétérogène. La nature du réacteur joue à ce titre un rôle important. Les réacteurs à paroi chaude favorisent les réactions chimiques en phase homogène et donc modifient la nature des gaz au-dessus du substrat. Enfin, il faut également envisager l'influence des réactions hétérogènes avec par exemple des transitions dans le processus de nucléation ou de croissance ou des phénomènes d'inhibition des sites de croissance qui expliqueraient les différences de vitesse de croissance observées.

L'évolution de la texture du dépôt suivant la position du substrat dans le réacteur a également fait l'objet de différentes études. Kim *et al.* étudient l'évolution des cinétiques et des orientations préférentielles associées à un mélange $CH_3SiCl_3/C_3H_8/H_2$ à α=10 et C/Si_{gaz}=1, à P_{totale} = 1,3 kPa, entre 1100 et 1400°C, dans un réacteur à parois chaudes [Kim 1995]. Entre 1100 et 1250°C, la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques avec une énergie d'activation de 120 $kJ.mol^{-1}$, puis le contrôle de la vitesse est dominé par les transferts de masse pour les plus hautes températures. Dans le régime contrôlé par les réactions hétérogènes, les dépôts sont orientés préférentiellement selon l'axe [111]. Dans le régime de dépôt contrôlé par les transferts de masse, un changement d'orientation préférentielle est observé de la texture (220) vers la texture (111), lorsque la position du substrat s'éloigne de l'entrée du réacteur. Parallèlement, les vitesses de dépôt sont plus élevées en entrée de réacteur qu'en sortie. Un lien est proposé entre la transition de l'orientation préférentielle et les phénomènes d'appauvrissement de la phase gazeuse.
Une modification de la composition de la phase gazeuse pourrait aussi intervenir intervenir du fait de la maturation de la phase gazeuse carbonée. Cette hypothèse s'inscrit dans l'idée développée par Kajikawa *et al.* dans l'étude d'un mélange $(CH_3)_2SiCl_2$/He à T=1100°C pour deux compositions ($P_{(CH3)2SiCl2}$ =0,2 ou 1kPa) et deux valeurs de P_{totale} (101kPa et 10kPa) [Kajikawa 2002]. Une transition de l'orientation préférentielle est observée entre l'entée et la sortie du réacteur pour la première condition, de l'axe (111) vers (220) puis à nouveau vers l'axe (111). Notons que ce changement n'est pas observé pour la seconde condition (P_{totale}=10kPa et P_{DDS}=1kPa), où seule l'orientation préférentielle (111) est observée pour l'ensemble des positions de l'échantillon dans le réacteur. Les auteurs proposent une explication fondée sur l'évolution du temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle. Selon eux, il se produit un changement de

précurseur effectif de dépôt au cours de la progression des gaz dans le réacteur, par des mécanismes de polymérisation. D'après les études de la composition de la phase gazeuse à partir de précurseurs similaires (MTS [Ganz 1996] ou CH_3SiHCl_2 [Drieux 2013]), la polymérisation d'espèces gazeuses dans la zone chaude semble peu probable. En revanche, l'hypothèse d'un changement de précurseur gazeux n'est, elle, pas remise en cause.
Enfin, une dernière étude évoque l'influence de l'épaisseur de la couche limite de diffusion pour expliquer la texturation du dépot. Lee *et al.* étudient la cinétique de dépôt à partir de deux mélanges MTS/H_2 et MTS/H_2+N_2, à P_{totale}= 0,7 kPa et une température comprise entre 900 et 1350°C, dans un réacteur à parois chaudes [Lee 2000]. Au mélange MTS/H_2 à α=1 est ajouté 300 sccm de H_2 ou N_2. Lorsque le gaz diluant est H_2, le diagramme d'Arrhenius montre deux régimes cinétiques avec, en dessous de 1050°C, un régime limité par les cinétiques chimiques et au-dessus de 1050°C, un régime de dépôt limité par les transferts de masse. Dans ce dernier cas, le dépôt est préférentiellement texturé selon l'axe <111>. En revanche, lorsque N_2 est employé en tant que gaz diluant, le diagramme d'Arrhenius ne présente pas de régime limité par les transferts de masse et au-dessus de 1200°C, le dépôt est texturé suivant <220>. Les auteurs expliquent cette différence par le changement d'épaisseur de la couche limite avec le gaz diluant : d'après leurs calculs, l'épaisseur de la couche limite obtenue avec N_2 est de 2 à 3 fois plus fine que celle obtenue avec H_2.

Pour expliquer le changement d'orientation préférentielle en CVD, il est possible de reprendre un modèle de nucléation 2D proposé par Pangarov [Pangarov 1962], [Pangarov 1964]. Ce modèle est basé sur l'observation d'un changement de texturation de métaux élaborés par électrodéposition. Il propose une explication en faisant le lien entre l'orientation préférentielle du dépôt, la sursaturation des espèces au-dessus du dépôt et de l'énergie de surface. L'augmentation de la sursaturation mène à un changement d'orientation préférentielle des plans ayant l'énergie de surface la plus faible ((111) dans le cas du SiC) à ceux ayant la plus haute énergie de surface (220). Ainsi les hautes températures, favorables aux conditions de faible sursaturation [Lespiaux 1995 B], favoriseraient l'orientation préférentielle selon (111) comme nous l'observons dans notre étude.
Bloem décrit un modèle d'orientation basé sur l'énergie de désorption. Il développe les aspects théoriques liés aux calculs d'énergie de surface et l'applique à la croissance d'un cristal de silicium par CVD [Bloem 1982]. Plus tard, Lee développe un modèle d'orientation préférentielle des dépôts [Lee 1989] qui reprend les mêmes éléments que le modèle de Pangarov. Il les complète et l'applique notamment à la texturation de TiN élaboré par PVD et CVD [Lee 1999]. Ce dernier modèle semble très similaire à celui proposé par Bloem. Le développement d'une texture est interprété comme une sélection entre différents grains adjacents dans le plan normal à la direction de croissance du dépôt, basée sur une compétition de vitesse de croissance. Le modèle d'orientation préférentielle met en jeu la concentration des réactifs au-dessus du dépôt et les différences d'énergie libre de surface du plan cristallin. Une représentation schématique est proposée à la figure III.42.

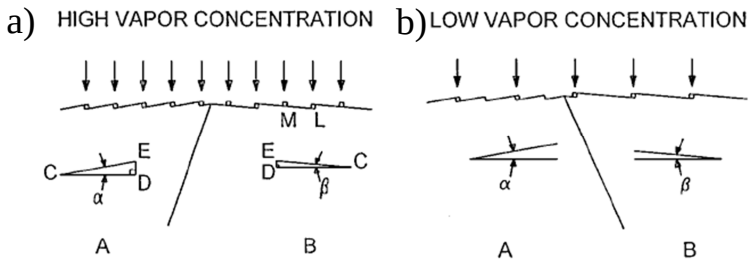


Figure III.42 – figure tirée des travaux de Lee [Lee 1999] sur un modèle de nucléation 2D expliquant la texturation du dépôt. A et B représentent deux cristaux adjacents, A leur surface, 2 types d'atomes condensés, symbolisés par des carrés, sont distinguables : ceux sur les terrasses (M) et ceux contre les marches (L).α et β sont les angles entre une terrasse respectivement du grain A et B, et une surface virtuelle horizontale. Energétiquement, ceux contre les marches sont dans une configuration stabilisée. a) cas de d'une forte concentration d'espèces réactives au-dessus de la zone de dépôt b) cas de d'une faible concentration d'espèces réactives au-dessus de la zone de dépôt.

Les plans les plus denses de la structure cristalline ont les énergies de surface les plus faibles. Cela se traduit par une densité de marches moins importante dans le grain B que dans le grain A. Les bords de marches constituent des puits de potentiel pour les adatomes. Ainsi, si leur longueur de diffusion le permet, les adatomes diffusent vers les marches pour s'y incorporer, favorisant une croissance par avancée de marche *(step flow).* C'est le mode qui est privilégié pour la croissance épitaxiale de dépôt. Si l'énergie des adatomes est insuffisante pour diffuser vers les bords de marches (température du substrat trop faible), ou s'il y a un blocage des bords de marches durant la croissance (apport de matière trop rapide à la surface), la formation de noyaux 2D au milieu des terrasses devient favorable, et la croissance cesse de s'effectuer par *step-flow*.
Ramené au cas de SiC_{β}, les plans {111} ont une énergie de surface plus faible que les plans {220}. Ainsi, dans le modèle de Lee en figure III.42, le grain A est orienté selon {220} et le grain B selon {111}.

Dans le cas a) de la figure III.42, la concentration en espèces réactives au-dessus du substrat est élevée, des conditions que l'on pourrait rapprocher de celles de fortes sursaturations en CVD et d'un régime contrôlé par les réactions chimiques hétérogènes. La surface du grain B présente une distance moyenne de diffusion entre les terrasses et les marches plus élevée que celle du grain A. Ainsi, statistiquement, il y aura plus d'adatomes condensés sur les terrasses que sur les marches à la surface du grain B, même si ceux qui sont présents sur les bords de marche sont en configuration plus stable que sur les terrasses. La densité importante de bord de marche du grain A, énergétiquement plus favorable pour l'incorporation des adatomes, favorise sa croissance au dépend du grain B. Dans ce cas, le dépôt prend l'orientation du grain A, soit l'orientation <220> dans notre étude.
Dans le cas b), la concentration en espèce effective de dépôt est faible et c'est la limitation par les transferts de masse qui contrôle la vitesse de dépôt. A cause d'un angle α>β, la surface développée par le grain A est supérieure à celle du grain B. En faisant l'hypothèse que la quantité de matière reçue par les surfaces des deux grains est identique, le grain A qui développe une surface supérieure à recouvrir pour croitre, aura une croissance moins rapide que celle du grain B. La stabilisation par une distance de diffusion plus faible jusqu'au joint de grain n'est pas déterminante dans ce cas, car c'est la limitation par les transferts de masse qui contrôle la vitesse de dépôt. Dans ce cas, le dépôt prend l'orientation du grain B, soit l'orientation <111> dans notre étude.

Dans l'étude de Lee *et al.* présentée plus haut [Lee 2000], une diminution de l'épaisseur de la couche limite se traduit par une diffusion plus rapide des précurseurs effectifs à travers la couche limite et donc une augmentation de leur concentration au-dessus du dépôt. Si l'on s'en tient au modele de Pangarov, cela explique l'orientation (220) observée expérimentalement.
Notre étude montre qu'à basse température (T=900°C) et fortes pressions partielles initiales (P°_{SiHCl3}=0,167kPa et P°_{C3H8}=0,334kPa), dans un régime de dépôt limité par les réactions chimiques (figure III.16), le dépôt est préférentiellement orienté selon l'axe <220> (figure III.41).
A une température légèrement plus élevée (T=970°C), un rapport C/Si_{gaz} plus élevé et des pressions partielles initiales plus faibles ((P°_{SiHCl3}=0,058kPa et P°_{C3H8}=0,167kPa), dans un régime de dépôt mixte RTM+RCC3 (figure III.4), l'orientation préférentielle est selon l'axe <111> (figure III.7). Ces observations sont en accord avec les modèles de Pangarov et Lee.
Cependant, **les changements importants de la composition de la phase gazeuse, propres au procédé CVD en réacteur à paroi chaude ne sont pas pris en compte dans ces modèles**. On sait qu'aux plus faibles températures de dépôt de SiC, les précurseurs effectifs de dépôt sont peu maturés. Il se pourrait que ceux-ci soient responsables de l'orientation <220>.

ii. Effet d'hystérésis dans le régime de dépôt RCC2

Dans le régime RCC2 avec la composition de référence à P_{totale}= 2kPa (figure III.4), un phénomène d'hystérésis de la vitesse de dépôt a été identifié : les vitesses de dépôt sont plus élevées lorsque les mesures sont effectuées des hautes vers les basses températures. Afin de vérifier que ce phénomène n'était pas lié au protocole expérimental, différentes procédures ont été suivies (par exemple, une évolution monotone de la température en démarrant à basse température). Le même effet, illustré à la figure III.43, est apparu quelles que soient les conditions utilisées.

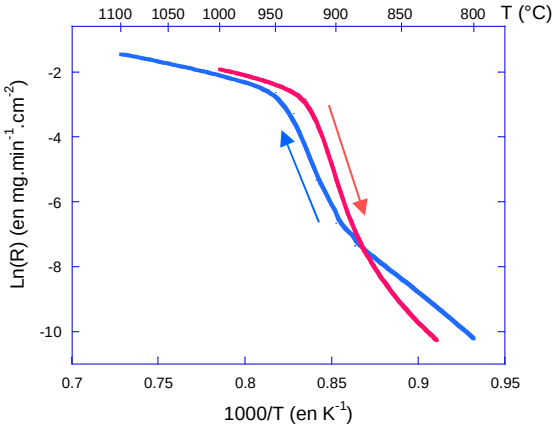


Figure III.43 – illustration du phénomène d'hystérésis observable dans le régime RCC2

Cet effet semble s'accentuer lors de l'étude du mélange TCS/H_2, et il est associé à des régimes transitoires de la vitesse de dépôt importants entre 900 et 970°C.
Ce phénomène d'hystérésis semble s'atténuer avec l'augmentation de la pression totale (figure III.9), l'ajout de HCl au mélange gazeux initial (figure III.31) ou encore avec l'augmentation du rapport C/Si_{gaz} du mélange initial (figure III.35).
Dans ce domaine RCC2, l'analyse du solide montre un excès de silicium libre accompagné de phénomènes de fluorescence liés à une concentration atomique d'oxygène comprise entre 1 et 10%at. En revanche, aucune augmentation de rugosité de surface du dépôt n'a pu être mise en évidence.

Différentes explications peuvent être avancées :

- l'inhibition du dépôt par la présence d'oxygène
- un phénomène transitoire de vitesse dû à un changement de microstructure lié à une évolution de la nucléation
- un blocage des sites siliciés par l'adsorption de chlore.

L'oxygène retrouvé par microsonde X dans le dépôt est vraisemblablement sous la forme de liaisons Si-O-Si. Ces liaisons sont probablement responsables du phénomène de fluorescence observé en Raman. Lespiaux a montré que la silice inhibait la nucléation de SiC [Lespiaux 1995]. Ainsi, la couche partiellement oxydée déposée à basse température limiterait la nucléation de SiC aux températures plus élevées, ce qui expliquerait que les vitesses de dépôt soient plus faibles en partant des basses températures. L'introduction non volontaire d'oxygène dans le réacteur serait alors à l'origine du phénomène d'hystérésis.

La deuxième explication s'appuie sur des résultats de la littérature. Dans le système SiH_2Cl_2/H_2 à 800°C P_{totale} = 2 kPa, Langlais *et al.* ont observé des régimes transitoires très longs lors des mesures de prise de masse [Langlais 1991]. Les auteurs n'apportent pas d'explication quant à l'origine de ce phénomène. Le phénomène d'hystérésis s'accentuant ici avec le système TCS/H_2, on peut penser que l'hystérésis observée avec le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ pourrait être due à un changement transitoire de la vitesse de dépôt analogue à celui observé par Langlais *et al.*, qui serait donc lié au système chlorosilicié. Ce phénomène est associé à la quantité importante de silicium libre co-déposé dans le régime RCC2, son état de cristallisation étant probablement faible à ce niveau de température. Un effet similaire a été décrit dans le chapitre bibliographique dans le cas du système MTS/H_2 en régime CCR2 entre les domaines à basse et haute pression [Josiek 1996 C]. Les auteurs décrivent un effet de synergie entre un dépôt excédentaire en silicium qui favorise la diminution de l'état de cristallisation de SiC et une diminution de l'état de cristallisation de SiC qui favorise l'accroissement du nombre de sites de nucléation du silicium, avec pour conséquence une augmentation de la quantité de silicium libre dans le dépôt. Josiek *et al.* ont montré que la transition d'un co-dépôt SiC+Si nanocristallin à un dépôt proche de la stœchiométrie et mieux cristallisé s'effectue selon un phénomène transitoire lent alors que la transition inverse s'effectue rapidement. C'est un phénomène analogue que nous observerions en passant des basses aux hautes températures : l'excès de silicium mal cristallisé retrouvé dans le dépôt à basse température (figure III.5) limiterait la vitesse de dépôt, ce qui expliquerait que la vitesse de dépôt est moins élevée à la remonté en température (figure III.43).

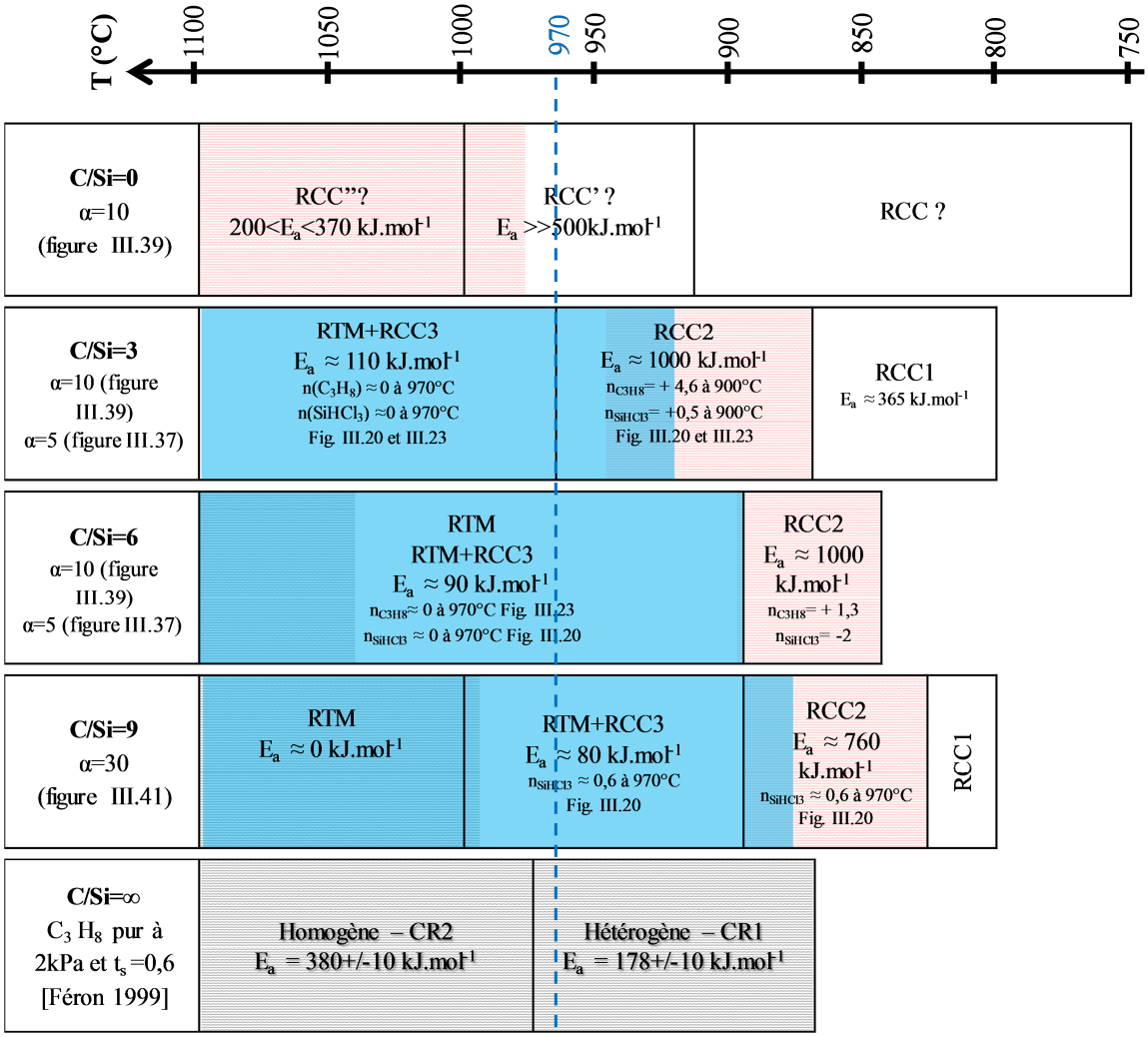
Enfin, le rôle inhibiteur de HCl dû à l'adsorption sur les sites siliciés pourrait être à l'origine de ce phénomène d'hystérésis. A basse température, l'influence de l'ajout de HCl sur la cinétique de dépôt est évidente (figure III.23). Une fois les sites saturés en chlore, il serait alors nécessaire d'augmenter la température pour désorber les espèces chlorées et libérer les sites siliciés pour le dépôt. Cela expliquerait pourquoi les vitesses de dépôt sont plus lentes en partant des basses températures. L'ajout de HCl (figure III.35) atténue l'hystérésis pour faire coïncider les deux courbes en montée et descente en température) au niveau où la vitesse est la plus faible.

iii. Transitions de cinétiques et de composition du dépôt

Les changements de composition de la phase gazeuse ont une influence plus ou moins prononcée sur la cinétique de dépôt suivant les conditions de temps de séjour, de pression totale et de température.

Nous proposons une vision synthétique des résultats obtenus lors des études cinétiques en fonction de la température et de la composition de la phase gazeuse dans le tableau III.7.

Tableau III.7 – Régime de dépôt, gamme de température, Ea associée, ordres partiels et ***phase identifiée dans le dépôt*** SiC, C, Si) *de chacun des régimes de dépôt pour les quatre compositions initiales étudiées.*



Nous n'avons pas réalisé d'étude de cinétique de dépôt à partir du système C_3H_8/H_2. Cependant, l'étude de la cinétique de dépôt de pyrocarbone à partir du propane pur a été réalisée par Féron entre 850 et 1100°C à P_{totale}=2kPa et t_s=0,6s [Feron 1999], des conditions assez similaires à celles utilisées dans la présente étude (t_s =0,15s à 970°C). Dans ces conditions, un dépôt est enregistré au-dessus de 850°C. Le diagramme d'Arrhenius permet d'identifier successivement deux régimes distincts. Le premier, caractérisé par des vitesses lentes, apparait entre 875 et 975°C. Il présente une énergie d'activation de 178kJ/mol, attribuée à une limitation par des réactions chimiques hétérogènes. Le second est observé entre 1000 et 1100°C et son énergie d'activation de 380 $kJ.mol^{-1}$ est attribuée à une limitation par des réactions homogènes. L'augmentation importante de l'énergie d'activation et de la vitesse de dépôt avec la température est attribuée à un changement de précurseur effectif de dépôt. Il est également à préciser que les vitesses de dépôt de pyrocarbone restent nettement inférieures à celles des dépôts de SiC pour l'ensemble du domaine de température exploré.

Le tableau III.7 montre que la composition du dépôt évolue d'un co-dépôt SiC+Si vers un dépôt de SiC pur, puis vers un co-dépôt SiC+C avec l'augmentation de température ou du rapport C/Si du mélange initial.

L'interprétation des résultats peut paraitre délicate du fait de la simultanéité des changements de cinétique et de composition du dépôt, et de la nature parfois biphasée de ce dernier.

Enfin, l'association des données de cinétique et de composition chimique permet de tracer les vitesses de prises de masses partielles du solide en SiC, Si et C (figures III.44 et III.45). La vitesse de dépôt de SiC pur représente l'essentiel de la prise de masse globale des échantillons.

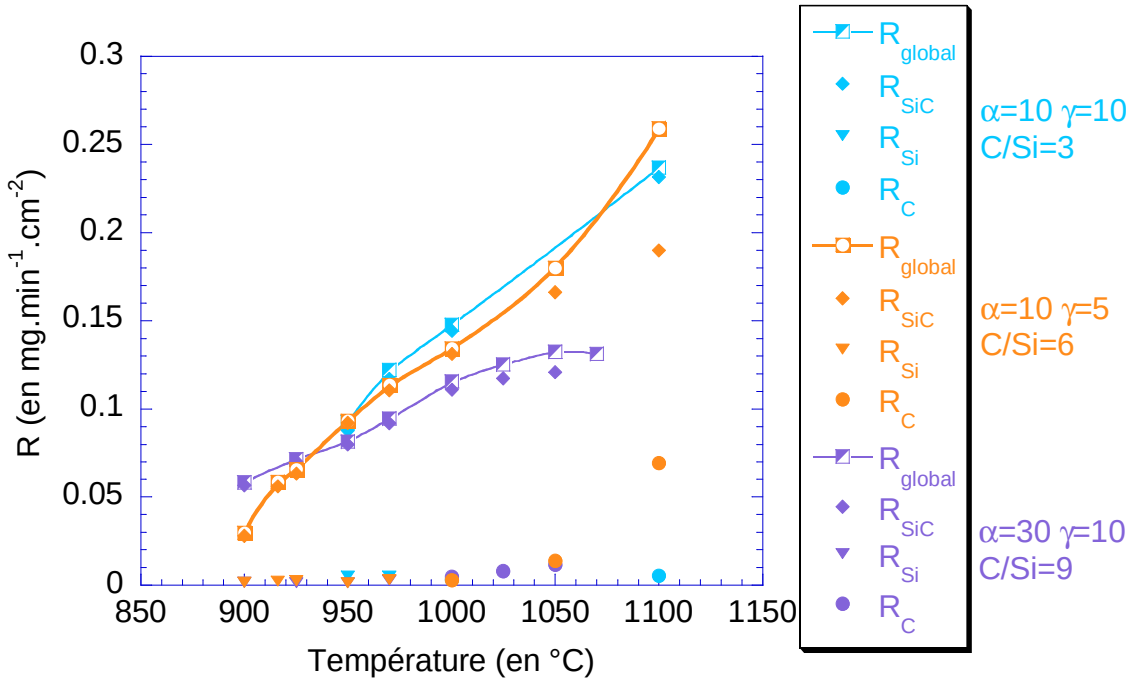
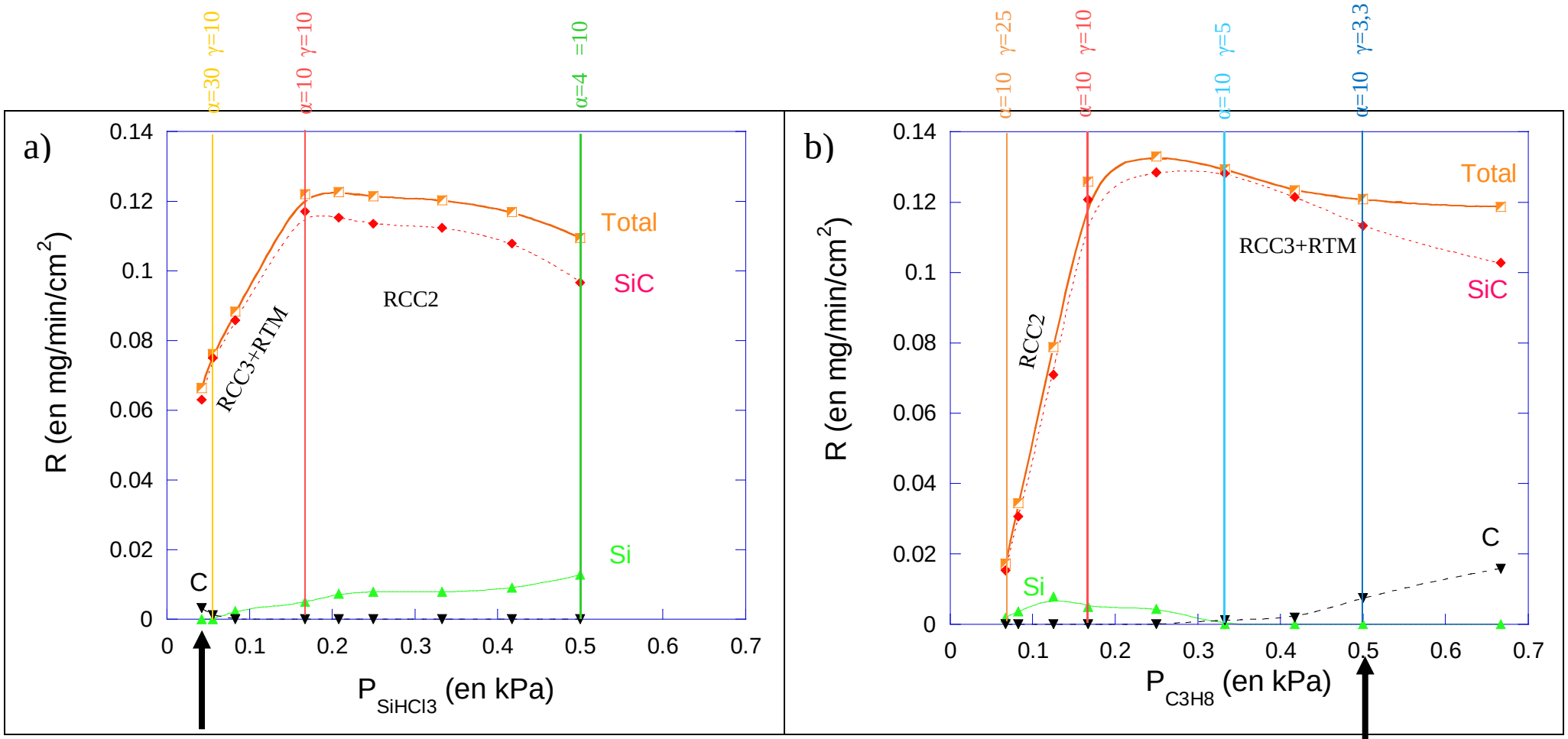


Figure III.44 – Evolution des vitesses de prise de masse globale R_{global} (présentée en figure III.35 et III.37) et prises de masse partielles en SiC, Si et C en fonction de la température.



Cas❶ C/Si_{gaz} = 9
P°_{SiHCl3}= 0,050 kPa, P°_{C3H8} = 0,167 kPa et P°_{H2} = 1,667 kPa
Q_{SiHCl3}=6,7 sccm, Q_{C3H8} = 20 sccm et Q_{H2}=200sccm

Cas ❷ C/Si_{gaz} = 9
P°_{SiHCl3} = 0,167 kPa P°_{C3H8}=0,500 kPa et P°_{H2}= 1,667 kPa .
Q_{SiHCl3}=20 sccm, Q_{C3H8} = 60 sccm et Q_{H2}= 200 sccm

Figure III.45 – Evolution des vitesses de prise de masse globale $R_{globale}$ et partielles en SiC, Si et C – a) avec la pression partielle de $SiHCl_3$ de la figure III.16 – b) avec la pression partielle de C_3H_8 de l'étude présentée en figure III.19.Les verticales permettent de visualiser les compositions étudiées dans les diagrammes d'Arrhenius aux figures III.35 & 37 ou en fonction du débit total en figure III.27.

A partir de ces différents éléments de synthèse, la discussion portera sur l'origine des régimes RCC2, RCC3+RTM, RTM et les transitions entre ces régimes.

Régime de dépôt RCC2, de la transition au cœur du régime

Le passage du régime RCC1 au régime RCC2 se fait avec une augmentation de l'énergie d'activation apparente. Une telle transition cinétique entre deux régimes avec une énergie croissante pourrait être associée à un processus de dépôt selon deux voies parallèles, c-à-d deux réactions hétérogènes concurrentes. La vitesse de dépôt globale résulte de la somme des vitesses des deux mécanismes en compétition et c'est le processus le plus rapide qui impose la vitesse globale.
Le solide n'est analysable qu'à la frontière avec le domaine RCC3+RTM : un co-dépôt de SiC et de silicium libre est alors identifiable, ce qui nous amène à proposer un processus de dépôt de SiC et de silicium en parallèle.
Comparons les vitesses de dépôt obtenues à 900°C à partir de la composition de référence, de la composition alternative conduisant à SiC pur, ainsi que de pyrocarbone et de silicium purs à partir des systèmes chimiques simplifiées (tableau III.8). Cette température est placée au milieu du régime RCC2 pour la composition de référence.

*Tableau III.8 – Regroupement des vitesses de dépôt de matériaux pur obtenus **à T=900**°C et P_{totale}=2kPa*

	Dépôt inconnu (SiC+Si ?) $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ de composition α=10 C/Si_{gaz} =3 **dans le régime de dépôt RCC2** (E_a>500kJmol^{-1})	**SiC pur** obtenu avec un mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ de composition α=30 C/Si_{gaz} =9 dans un régime de dépôt **RTM+RCC3** (E_a≈100kJmol^{-1})	**Si pur** obtenu à partir d'un mélange $SiHCl_3/H_2$ de composition α=10 en régime RCC (E_a>500kJ.mol^{-1})	**Pyrocarbone** obtenu à partir de propane pur à T=900°C P_{totale}=2kPa t_s=0,6s en régime de dépôt RCC (E_a=178+/-10 kJ.mol^{-1}) [Feron 1999]
R (en mg/cm/min)	$1,3.10^{-3}$-$5,1.10^{-3}$	$5,9.10^{-2}$	$3,4.10^{-4}$-$9,1.10^{-4}$	$6,1.10^{-4}$

A 900°C, la vitesse de dépôt de silicium pur est plus faible d'environ deux ordres de grandeurs que la vitesse de dépôt de SiC pur. Les vitesses de dépôt de silicium pur et de pyrocarbone sont similaires.
Si l'on suppose que dans le régime RCC2 les dépôts de silicium libre et de SiC se font en parallèle, suivant deux réactions hétérogènes concurrentes, c'est **la vitesse de dépôt de SiC**, la plus rapide des deux, qui **impose la cinétique globale.**

Les différentes études de l'influence de la température et des pressions partielles fournissent des éléments sur les conditions d'apparition de SiC dans le dépôt.
A faible P°_{C3H8}, soit des ratios C/Si_{gaz} faibles, l'ordre réactionnel vis-à-vis de la pression partielle de propane est de 4,5, une valeur élevée comparativement à l'ordre partiel relatif au trichlorosilane. Le dépôt obtenu dans ces conditions est constitué de SiC et de silicium libre (figures III.19 et III.20).
Dans les études cinétiques en fonction du débit total pour une faible valeur du rapport C/Si_{gaz}, on observe une brève augmentation de la vitesse de dépôt avec le débit total, suivie d'une forte diminution, alors qu'en parallèle davantage de silicium libre apparait dans le dépôt (figures III.27

et III.28). Le maximum relatif de vitesse en fonction de Q_{total} semble atteint à un débit d'autant plus faible que le rapport C/Si_{gaz} est faible. Pour la composition α=10 C/Si_{gaz}=1,2 soit P°_{C3H8}=0,070kPa, à des débits totaux compris entre 200 et 400 sccm, **la vitesse de dépôt est indépendante du débit total**. Ce domaine correspond à des conditions **d'un régime limité par les réactions chimiques.** Dans les études en fonction de la température et du rapport C/Si_{gaz}, un décalage de la transition RCC2-RCC3+RTM vers les hautes températures est observé avec la diminution du rapport C/Si et il est raisonnable d'écrire que **les cinétiques mesurées à 970°C à des pressions partielles de propane inférieures à 0,167 kPa sont en régime RCC2.**
Dans les études en température, l'augmentation du rapport C/Si_{gaz} du mélange gazeux initial se traduit par un décalage du régime cinétique RCC2 vers les plus basses températures et par la diminution de l'énergie d'activation associée (tableau III.7). **Les valeurs d'énergie d'activation associées à ce régime restent très élevées.** Parallèlement, la composition du solide tend vers la stœchiométrie à plus basse température (figures III.35 et III.37).

Les études en fonction de la pression totale confirment l'origine chimique du régime. Avec la composition de référence, la diminution de pression totale décale le régime RCC2 vers les hautes températures (figure III.9). A 970°C et à faible pression totale, une forte dépendance de la cinétique de dépôt vis-à-vis de la pression totale est observable (figure III.29) : aux trois compositions étudiées, l'augmentation de pression totale se traduit par une forte augmentation des vitesses de dépôt jusqu'à une valeur de P_{totale} d'autant plus élevée que le rapport C/Si_{gaz} est faible. **Ces éléments sont généralement caractéristiques d'un contrôle de la cinétique par des processus chimiques intervenant en phase homogène.** Outre l'influence de la température, Le Poche a montré l'effet important de la pression totale sur la décomposition en phase homogène du propane [Le Poche 2003]. La maturation de la phase gazeuse se traduit par la disparition des espèces de première génération en C_3 au profit d'espèces aliphatiques insaturées en C_2 (C_2H_2, C_2H_4…) puis d'espèces polyaromatiques de plus haut poids moléculaire. Un effet important de la maturation est la production de précurseurs carbonés ayant une réactivité hétérogène accrue.

Ces résultats laissent entrevoir l'hypothèse selon laquelle**, dans le régime RCC2, la vitesse de dépôt de SiC,** qui contrôle la cinétique globale de dépôt**, est dépendante de la concentration en précurseurs effectifs de carbone issus de la pyrolyse du propane**. L'enrichissement de la phase gazeuse en précurseurs effectifs de carbone, d'abord piloté par le rapport C/Si_{gaz} avec l'augmentation de la pression partielle de propane, serait contrôlé par l'augmentation de température ou de pression totale. On peut supposer que l'augmentation du temps de séjour aura un effet analogue.
En résumé, le régime RCC2 est piloté par la maturation du système carboné.

Régime de dépôt RCC3+RTM, de la transition au cœur du régime

La transition du régime RCC2 au régime RCC3+RTM s'accompagne d'une diminution de l'énergie d'activation apparente (tableau III.7) qui traduit un processus mettant en jeu plusieurs étapes successives. La vitesse de dépôt est déterminée cette fois-ci par l'étape la plus lente du processus de dépôt [Scacchi 1996].
Considérons les vitesses de dépôt de SiC, de pyrocarbone et de silicium purs mesurées à 970°C et regroupées dans le tableau III.9 : la vitesse de dépôt de SiC est la plus élevée. Dans un régime RCC3+RTM où seul le dépôt de SiC pur ou excédentaire en C est possible (figure III.44), c'est la vitesse de dépôt de SiC qui semble imposer la cinétique globale de dépôt. **L'étape la plus lente du processus du dépôt de SiC (adsorption des précurseurs effectifs, formation de la liaison Si-C, désorption des produits…) va alors contrôler la cinétique de dépôt.**

Tableau III.9 – Regroupement des vitesses de dépôt de matériaux pur obtenus à T=970°C et P_{totale}=2kPa

	SiC pur obtenu avec un mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ de composition α=10 C/Si_{gaz} =3 dans un régime de dépôt RTM+RCC3 (E_a≈100kJ/mol)	**Si pur** obtenu à partir d'un mélange $SiHCl_3/H_2$ de composition α=10 en régime RCC (E_a>500kJ/mol)	**Pyrocarbone** obtenu à partir de propane pur à T=975°C P_{totale}=2kPa t_s=0,6s en regime de dépôt RCC (E_a=380+/-10 kJ/mol) [Feron 1999]
R (en mg/cm/min)	0,13	5.10^{-4} – 3.10^{-2}	$1,7.10^{-3}$

D'après le tableau III.7, le régime RTM+RCC3 s'étend de 900 à 1100°C, les limites exactes varient suivant les conditions d'élaboration. Dans le cas de la composition de référence, l'augmentation de pression totale permet de décaler la transition entre le régime RCC2 et RCC3+RTM vers une température plus basse (figure III.9). Par ailleurs, nous venons de voir qu'à 2kPa, cette transition s'effectue à une température d'autant plus faible que le rapport C/Si_{gaz} est élevé (figure III.33, III.35 et III.37).

Pour les études de l'influence des pressions partielles de précurseurs, une synthèse des données de cinétique de dépôt, de composition chimique atomique (figures III.16 et III.19) et d'analyse des phases (figures III.18 et III.20) permet de tracer les vitesses de prise de masse partielle du solide en SiC, Si et C en figure III.45. Considérons maintenant les conditions d'obtentions d'un dépôt SiC+C, observé seulement en régime RCC3+RTM (figure III.33.b) ou purement RTM (figure III.37). L'étude des ordres partiels (figure III.49) montre que pour obtenir le co-dépôt de SiC et de carbone, il suffit d'augmenter le rapport C/Si_{gaz}. Cela peut s'effectuer soit en diminuant la pression partielle de TCS (figure III.45.a cas ❶), soit en augmentant la pression partielle de propane (figure III.45.b cas ❷). Rappelons que des compositions similaires ont été étudiées en fonction de la température (figures III.35 et III.37) et ont montré qu'à 970°C, les vitesses associées à ces compositions appartenaient bien au régime RCC3+RTM.
Les deux cas ❶ et ❷ correspondent à des rapports C/Si_{gaz} égaux à 9 et présentent des vitesses de dépôt de carbone libre identiques, de l'ordre de 0,005 $mg.min^{-1}.cm^{-2}$. En revanche, dans le premier cas, la vitesse partielle de SiC n'est que de 0,063 $mg.min^{-1}.cm^{-2}$ alors que dans le second cas, elle est de 0,11 $mg.min^{-1}.cm^{-2}$. La différence de vitesse de dépôt de SiC entre les deux essais ne peut s'expliquer par la différence de pression partielle de C_3H_8 (0,167 et 0,500 kPa) : les études en débit total correspondant à ces deux compositions montrent une évolution des vitesses de dépôt limité par les transferts de masse (figure III.27) et l'étude en fonction de la pression partielle de C_3H_8 dans cette gamme ne montre pas variation de la vitesse de dépôt de SiC (figure III.45.b). Ainsi, la différence de vitesse de dépôt entre les cas ❶ et ❷ ne semble pouvoir s'expliquer que par l'augmentation de la pression partielle $SiHCl_3$ d'une faible valeur de 0,050 à 0,167kPa.
Ces compositions montrent une limitation des vitesses de dépôt par les transferts de masse à 970°C (figure III.27). En contradiction avec cette limitation par les transferts de masse, un ordre partiel significatif associé à la pression partielle de $SiHCl_3$ tant à 970°C qu'à 900°C est relevé. Les vitesses semblent donc à la fois limitées par les transferts de masse et par la réaction chimique liée à $SiHCl_3$.

Au fil des expériences, cette contradiction semble se confirmer, ce qui nous conduit à présent à réaliser la synthèse des différentes conditions attribuables une limitation par la réaction chimique et de celles associées à une limitation par les transferts de masse à partir des différentes études réalisées à 970°C, c.-à-d. dans la partie basse température du régime RTM+RCC3.

Rappelons auparavant quelques éléments du chapitre I. Le changement de débit total agit sur différentes étapes du mécanisme réactionnel en CVD. Parce qu'il joue sur l'épaisseur de la couche limite de diffusion, il permet de basculer d'un régime de dépôt limité par les réactions chimiques hétérogènes à un régime contrôlé par le transport de matière (figures III.1 et III.27). Par ailleurs, l'augmentation de débit total a pour effet de diminuer le temps de séjour des espèces gazeuses dans la zone réactionnelle du réacteur, ce qui peut avoir un effet sur l'avancement des réactions homogènes. L'augmentation de pression totale a pour conséquences à la fois l'augmentation des pressions partielles des différents précurseurs et celle du temps de séjour. Lorsque des réactions unimoléculaires interviennent dans le mécanisme homogène, leur dépendance vis-à-vis de la pression totale provoque une accélération des cinétiques de réactions homogènes. Le changement de pression partielle de réactif en régime limité par la réaction chimique va influencer la vitesse de dépôt alors que ce paramètre ne doit pas avoir d'influence dans un régime limité par les transferts de masse.

Les manifestations d'une limitation par les transferts de masse.

A 970°C et pour des pressions partielles de précurseurs suffisamment élevées ($0,15 \leq P^{\circ}_{C3H8} \leq 0,4$ et $0,15 \leq P^{\circ}_{SiHCl3} \leq 0,4$), la vitesse atteint un maximum et se stabilise, elle est alors indépendante de P°_{C3H8} et P°_{SiHCl3} (figures III.17 et III.19). Le dépôt est constitué très majoritairement de SiC.

Les vitesses obtenues à partir des mêmes compositions associées à cette gamme de pression partielle ont été évaluées en fonction du ratio C/Si_{gaz} (figure III.27). A 970°C, les vitesses obtenues pour les compositions présentant un rapport C/Si_{gaz} élevé (>3) montrent une augmentation du domaine limité par le transfert de masse vers les valeurs de débit total élevées. Pour les débits compris entre 200 et 300 sccm (soient les conditions de débit utilisées lors de l'étude des ordres réactionnels), les vitesses ne sont pas dépendantes de la concentration en hydrocarbure dans la phase gazeuse initiale (figure III.27), en accord avec la valeur proche de zéro de l'ordre partiel apparent vis-à-vis du propane (figure III.19). Les vitesses maximales de dépôt sont atteintes pour ces conditions et le dépôt reste constitué de SiC pur (figure III.27).

La pression totale ne provoque pas de changement important de l'énergie d'activation associée à au régime RTM+RCC3 (figure III.9). Conjugué à une variation du rapport C/Si_{gaz}, les variations de pression totale n'ont qu'une très légère influence sur la cinétique de dépôt, qui se stabilise au-delà d'une pression totale seuil d'autant plus faible que le rapport C/Si_{gaz} est élevé. De légères variations de composition apparaissent (figure III.29) avec l'élimination du silicium libre (voire au co-dépôt de carbone libre et de SiC).

Les manifestations d'une limitation par la réaction chimique

Les diagrammes d'Arrhenius obtenus à P_{totale} =2kPa à partir de différents rapports C/Si_{gaz} (figure III.35 et III.37) présentent des régimes RCC3+RTM similaires, malgré un décalage vers les hautes températures de la transition du RCC2 vers RCC3+RTM avec l'augmentation du rapport C/Si_{gaz}. Dans l'ensemble de ces études, l'énergie associée est de l'ordre de la centaine de kJ/mol (tableau III.7), une valeur incompatible avec une limitation de vitesse par la diffusion comme nous l'avons montré précédemment.

Pour les deux études d'ordres réactionnels vis-à-vis de $SiHCl_3$ et C_3H_8 (figures III.45.a et III.45.b), on observe une dépendance linéaire des logarithmes de la vitesse et des pressions partielles des précurseurs aux faibles valeurs de P°_{SiHCl3} et P°_{C3H8}, que le dépôt soit excédentaire en silicium ou en carbone. Ce comportement, observé aussi bien à 900°C, où il est associé à un régime chimique (figures III.16 et III.19), qu'à 970°C. Cependant, comme nous venons de le montrer, les faibles pressions partielles de C_3H_8 sont associées, même à 970°C, au régime RCC2, alors que les faibles pressions partielles de $SiHCl_3$ sont associées au régime RCC3+RTM (figure III.37). Dans la gamme de P°_{SiHCl3} explorée, la dépendance de la vitesse de dépôt **est caractéristique d'une limitation de la vitesse par les réactions chimiques.** Dans le solide, l'augmentation de la pression partielle de $SiHCl_3$ se traduit par la diminution de la proportion de carbone libre dans le dépôt.
Les débits élevés favorisent le dépôt de SiC voire le co-dépôt SiC+Si, tandis que les débits faibles favorisent le co-dépôt SiC+C (figure III.27). Ceci peut là encore vraisemblablement s'expliquer par le lien entre la réactivité hétérogène et la maturation du système carboné. Dans cette gamme de temps de séjour, à P_{totale}=2kPa et T=950°C, Féron *et al.* ont montré qu'il y a une forte augmentation de vitesse de dépôt de pyrocarbone à partir du propane avec le temps de séjour, puis une stabilisation [Feron 1999]. Cette évolution est attribuée à un changement de la nature des précurseurs effectifs de dépôt qui provoque également une transition texturale du matériau. Dans les conditions présentes, le débit total influe sur l'avancement des réactions chimiques homogènes en agissant sur le temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle : à 2kPa et T=970°C, t_s est compris entre 0,05s pour un débit total de 800 sccm et 0,47s pour 80sccm.

Pour les plus fortes valeurs de P°_{SiHCl3} et P°_{C3H8}, la vitesse globale diminue avec des ordres partiels négatifs. On peut supposer que les ordres partiels négatifs pour $SiHCl_3$ et H_2 sont en lien avec la formation de HCl et son effet inhibiteur (figure III.27). La chute de la vitesse globale de dépôt résulte de la diminution de la vitesse de dépôt de SiC, bien que légèrement compensée par les co-dépôts de silicium ou de carbone.

En résumé, le régime de dépôt RCC3+RTM avec une énergie d'activation d'environ 110kJ/mol traduit bel et bien un contrôle mixte de la vitesse de dépôt. Le contrôle chimique est plus marqué aux basses pressions partielles de $SiHCl_3$, alors que la limitation par les transferts de masse l'emporte en augmentant les pressions partielles de réactifs. Ce régime permet d'élaborer un dépôt de SiC pur, voire SiC+C dans des conditions particulières.

Régime RTM

Le régime RTM strict n'a été mis en évidence à haute température que pour la composition α=30 C/Si_{gaz}=9. Alors que la vitesse de dépôt de SiC augmente avec la température pour les autres compositions (figure III.44), elle atteint un palier pour cette composition, ce qui traduit une limitation de la vitesse par les transferts de masse. La composition du solide devient alors largement excédentaire en carbone.
L'excès de carbone dans le dépôt n'est pas toujours associé au régime RTM. En effet, il est également possible de voir apparaitre un co-dépôt de carbone libre aux ratios C/Si_{gaz} les plus élevés dans le régime RTM+RCC3 à 970°C (figures III.45) ou aux plus hautes températures (composition C/Si=6 et P_{totale}=2kPa en figure III.33.b), ou encore pour la composition de référence à haute pression (P_{totale}=10kPa figure III.9), toujours au sein du régime RCC3+RTM. Le co-dépôt de SiC+C peut donc apparaitre tant dans un régime purement RTM que dans un régime mixte décrit par une énergie d'activation de l'ordre de 100kJ/mol. Les études de l'influence du débit

total (figures III.27 et III.1) concluent néanmoins que les vitesses de dépôt sont dans les deux cas limitées par les transferts de masse.
Le régime purement RTM est associé aux valeurs de C/Si_{gaz} élevées et P°_{SiHCl3} faibles.

Conclusion de l'étude cinétique – Lois cinétiques

Comme pour le système CH_3SiCl_3/H_2 [Loumagne 1995] [Sone 2000], les différentes études expérimentales avec le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ concluent à l'existence de 2 régimes de dépôt entre 900 et 1100°C, caractérisés par des cinétiques différentes.

Régime RCC2

- T<970°C à P_{totale}=2kPa, ou T<900°C à P_{totale}=10kPa, ou T<1000°C à P_{totale}=1kPa
- $P^{\circ}_{C3H8} \leq 0{,}15$kPa à T=970°C ou $P^{\circ}_{C3H8} \leq 0{,}25$kPa à T=900°C
- P°_{SiHCl3} de telle façon que C/Si_{gaz} reste inférieur à 3,

$$R \propto \exp(-1000/RT) \times P^{\circ}_{SiHCl3}{}^{0} \times P^{\circ}_{C3H8}{}^{4}$$

Ce régime est caractérisé par une énergie d'activation apparente et un ordre réactionnel apparent relatif à C_3H_8 particulièrement élevés. A T=970°C, la vitesse de dépôt augmente avec la pression totale ou le débit total. Si $P^{\circ}_{C3H8} << P^{\circ}_{SiHCl3}$, un co-dépôt de Si libre apparait en quantité croissante lorsque la température et le temps de séjour diminuent. La vitesse de dépôt de SiC diminue alors et celle de Si libre devient non négligeable. A l'extrême, pour les pressions partielles de $SiHCl_3$ les plus élevées, on observe une diminution de la vitesse de dépôt, certainement par l'inhibition de HCl issu de la décomposition de $SiHCl_3$.
Ces différents éléments tendent à démontrer un effet de la maturation des hydrocarbures C_xH_y avec la température, la pression et le temps de séjour. Dans ce régime, **la vitesse de dépôt de SiC devrait être limitée par les réactions en phase gazeuse** et notamment la formation des précurseurs effectifs de dépôt de carbone.

Régime RCC3(+RTM)

- T proche de 970°C à 2kPa (fonction du ratio C/Si_{gaz})
- $0{,}15 \leq P^{\circ}_{C3H8} \leq 0{,}4$kPa
- $3<C/Si_{gaz}<9$ et $P^{\circ}_{SiHCl3} \leq 0{,}170$kPa

$$R \propto \exp(-110/RT) \times P^{\circ}_{SiHCl3}{}^{0,6} \times P^{\circ}_{C3H8}{}^{0}$$

Dans ce régime, les pressions partielles des précurseurs effectifs de dépôt de Si et C doivent être toutes les deux suffisamment élevées pour que **la vitesse de dépôt de SiC soit alors limitée par les réactions hétérogènes** mettant en jeu les espèces adsorbées en surface de dépôt et conduisant à de nouveaux sites Si et C de SiC. Le dépôt est alors stœchiométrique.

III. Conclusion

L'étude de cinétique de dépôt a permis de décrire les différents régimes rencontrés dans des conditions classiques applicables à la CVI. L'analyse de la structure et de la composition des dépôts montre qu'il existe des corrélations directes entre les transitions cinétiques observées et les changements de composition du solide.

Le comportement du système bi-sourcé a été décrit pour une composition de la phase gazeuse de référence et comparé à celui du système mono-sourcé CH_3SiCl_3/H_2 : les similitudes sont importantes même si le système bi-sourcé semble aboutir à des vitesses de dépôt légèrement supérieures et une dépendance en pression et température plus simple.

La deuxième partie de l'étude est consacrée à la variation de la composition initiale du mélange et notamment du rapport C/Si_{gaz}, paramètre ajustable propre au système bi-sourcé. Les basses températures, les faibles ratios C/Si_{gaz} et les temps de séjour faibles sont favorables au co-dépôt SiC+Si alors que les hautes températures, les rapports C/Si_{gaz} et les temps de séjour élevés sont propices au dépôt stœchiométrique voire au co-dépôt SiC+C. La gamme de conditions d'élaboration de SiC pur est néanmoins relativement large. Ainsi il est possible en augmentant le rapport C/Si_{gaz} d'observer un dépôt stœchiométrique à 900°C.

Enfin, une discussion est menée sur le changement de texturation du dépôt de SiC entre 900 et 970°C. Son origine pourrait être liée à un changement de sursaturation du gaz conjugué à l'énergie des surfaces <111> ou <220> du dépôt. Un éventuel changement de composition de la phase gazeuse est également possible.
La discussion se poursuit sur l'effet d'hystérésis observé dans le régime RCC2 et sur le role que pourrait jouer le co-dépôt de silicium et la présence de HCl.
Une part importante de la discussion est enfin consacrée à la corrélation entre les différentes transitions cinétiques et les évolutions de la composition élémentaire. Les changements de rapport C/Si_{gaz} entrainent des changements de régimes de dépôt et de composition du solide. Les faibles C/Si_{gaz} sont associés à un régime de dépôt limité par des réactions chimiques à forte activation thermique soumises à un effet inhibiteur par HCl et conduisent à un dépôt excédentaire en silicium. Avec l'augmentation de la température, de la pression totale ou du ratio C/Si_{gaz}, un régime de dépôt mixte apparait, à la fois activé par la température et limité les transferts de masse. Un tel résultat peut paraitre contradictoire. Il peut néanmoins s'expliquer en considérant que le dépôt de SiC nécessite deux précurseurs distincts de carbone et de silicium. La vitesse de dépôt est limitée d'une part, par la réaction hétérogène de l'un d'entre eux et d'autre part par la diffusion de l'autre espèce. Les forts ratios C/Si conduisent à une limitation plutôt de type transfert de masse alors que les faibles ratios C/Si_{gaz} mènent à une limitation par la réaction chimique, en particulier aux faibles P_{SiCHl3}.
Les dépôts élaborés dans ce régime sont composés de SiC pur, voire un co-dépôt SiC+C. Les ratios C/Si supérieurs à 9 entraînent un basculement dans un régime purement de transfert de masse avec co-dépôt de SiC et de carbone.
La discussion aboutit à la proposition de lois cinétiques apparentes régissant le dépôt de SiC autour de 2kPa entre 900 et 1100°C.

Cette discussion amène à proposer des hypothèses qu'il convient maintenant de vérifier. Les explications reposent en partie sur l'avancement de la décomposition des précurseurs initiaux, que l'on suppose d'autant plus avancée que la température, la pression ou le temps de séjour sont élevés. Ces réactions homogènes pourraient conduire à une évolution des pressions partielles des intermédiaires gazeux qui peuvent alors induire des changements de régimes de dépôt. Ces phénomènes demandent à être vérifiés par un suivi de la composition de la phase gazeuse en fonction des différentes conditions d'élaboration. Ces résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre IV

Analyse de la composition de la phase gazeuse

I. Etude IRTF *ex situ* 173

1. Evolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur 173

i. Influence des paramètres CVD pour la composition de référence du mélange initial 173

Influence de la température 173

Influence du rapport S/V 179

Influence du facteur pression totale 182

Evolution suivant le temps de séjour 185

ii. Influence de la composition du mélange gazeux initial 187

Influence de la pression partielle 187

Influence du débit total 195

Influence de la température 200

2. Synthèse et discussion 207

Changements de régime de dépôt 207

Changement de composition du solide 208

Changement de microstructure 210

3. Conclusion partielle 210

II. Modélisation de la composition de la phase gazeuse 212

1. Resultats 212

i. Modèle Plugflow : conditions de référence 212

ii. Modèle 0D : Etude en fonction de la température 217

iii. Modèle 0D : Etude en fonction du temps de séjour 221

iv. Modèle 0D : Etude en fonction de P°_{SiHCl3} 224

v. Modèle 0D : Etude en fonction de P°_{C3H8} 228

2. Synthèse et discussion des travaux de modélisation 234

III. Synthèse de l'étude de la composition de la phase gazeuse 241

IV. Conclusion 249

Ce chapitre est consacré au suivi de l'évolution de la composition de la phase gazeuse au cours et après sa traversée de la zone réactionnelle du réacteur. Les résultats présentés ici sont obtenus dans des conditions identiques à celles des mesures de cinétique du précédent chapitre.

Dans un premier temps, l'étude est exclusivement expérimentale. L'analyse est réalisée à la sortie du réacteur à température ambiante selon une méthode quantitative IRTF. Comme dans le chapitre précédent, cette partie est elle-même décomposée en deux. Dans la première, la composition de la phase gazeuse est fixée à $C/Si_{gaz}=3$. Le système bi-sourcé choisi est comparé au système mono-sourcé de référence (CH_3SiCl_3/H_2). Dans la seconde partie, C/Si_{gaz} est variable afin de mieux corréler les changements de composition de la phase gazeuse, de la cinétique et de la composition du dépôt.

Dans un second temps, une étude numérique vient compléter le travail expérimental. Une modélisation thermocinétique de la phase homogène évoluant dans la zone chaude a été développée. Elle permet d'évaluer la composition de la phase gazeuse dans le milieu libre en zone chaude du réacteur.

Ces différents résultats de composition de la phase gazeuse seront discutés au fur et à mesure à la lumière de ceux de cinétique. L'objectif principal est d'identifier les différentes espèces issues de la décomposition du mélange réactif initial qui jouent un rôle dans la croissance du dépôt.

I. Etude IRTF *ex situ*

1. Evolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur

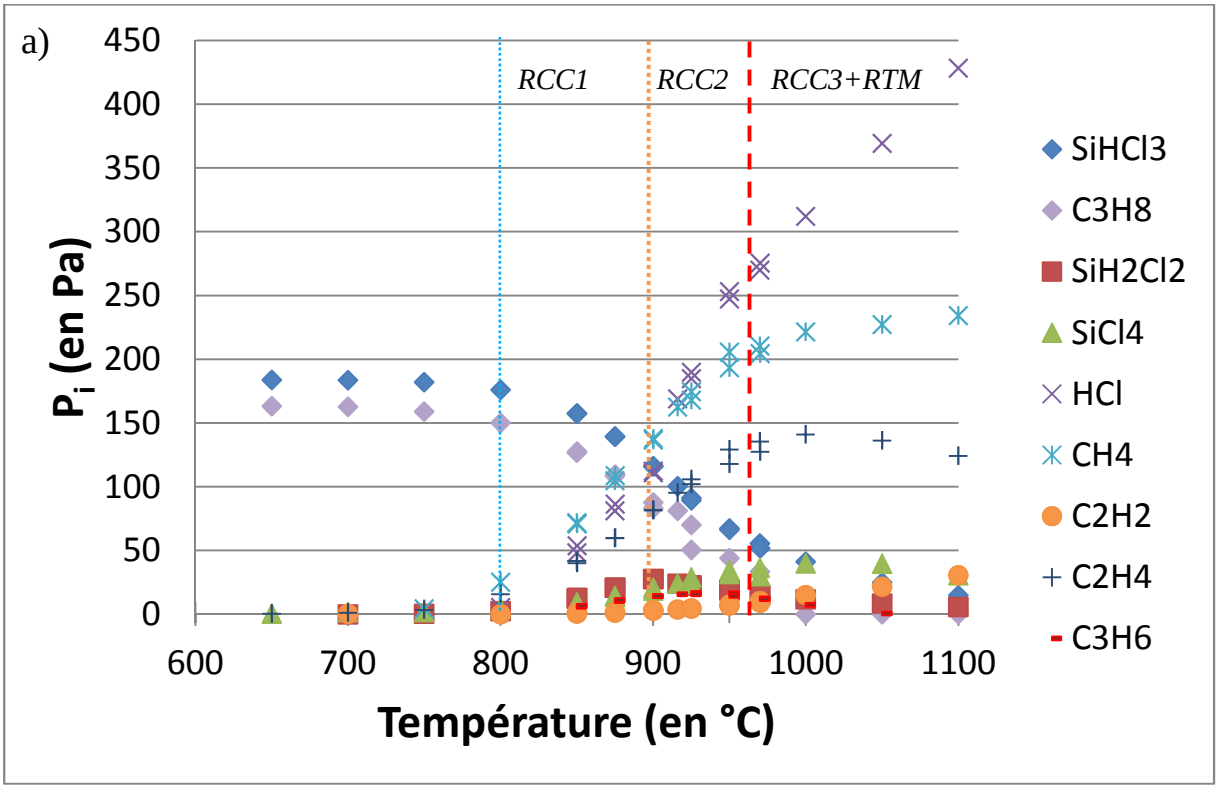
Un plan similaire à celui décrit dans le chapitre III est suivi avec une première partie consacrée à l'étude de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur, pour un mélange de composition de référence (α=10 γ=10 C/Si_{gaz}=3). Dans une deuxième partie, la composition initiale du mélange gazeux injecté est modifiée (changement des pressions partielles initiales des précurseurs). Les évolutions de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur sont étudiées en fonction de différents paramètres d'élaboration.

i. Influence des paramètres CVD pour la composition de référence du mélange initial

Influence de la température

Système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$

Après décomposition du mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ en zone chaude, les variations des pressions partielles des différentes espèces stables en sortie de réacteur sont présentées en fonction de la température de la zone chaude à la figure IV.1. Les conditions étudiées sont identiques à celles décrites lors de l'étude cinétique et de composition du solide (figures III.4 et III.5).



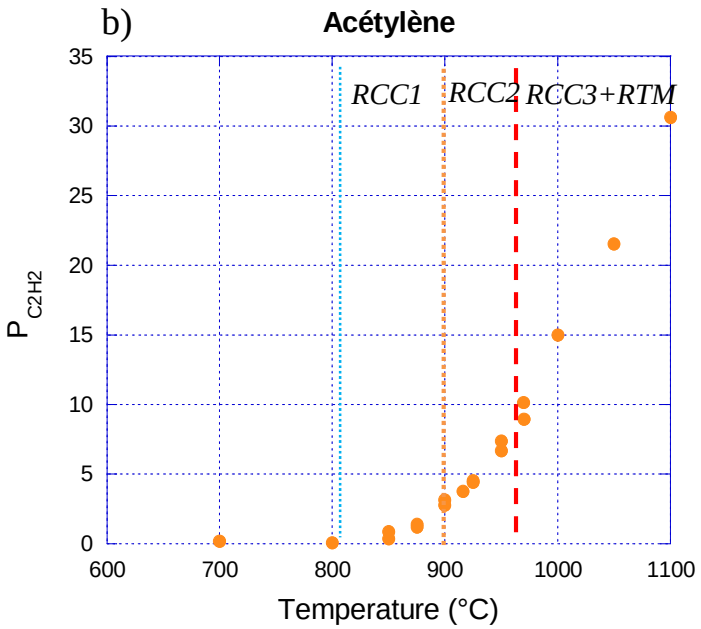


Figure IV.1 – a) évolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction de la température de la zone chaude pour le mélange de référence (α=10 C/Si_{gaz}=3 Q_{total}=240sccm P_{totale}=2kPa). b) évolution de l'aire sous pic de l'acétylène en fonction de la température. Sur l'ensemble de ces figures, la droite verticale bleue, la droite en pointillés oranges et la droite en pointillés rouges marquent respectivement les températures à partir desquelles le régime de dépôt RCC1, RCC2 et RTM+RCC3 apparaissent dans l'étude cinétique (figure III.4)(Essai 56)

Les évolutions des deux pics à 2018 et 2019 cm^{-1} ne sont pas représentées car ils n'ont pu être associés à aucune espèce. Notons que le benzène n'est pas détecté dans ces conditions. C'est également le cas du méthytrichlorosilane et de l'éthane. Il n'est pas impossible que les pics caractéristiques les plus intenses de ces espèces soient masqués par ceux d'espèces présentes en quantité plus importantes.

Discutons du caractère quantitatif de cette méthode avec la figure IV.2, qui présente un bilan en %atomique de chlore, carbone et silicium en sortie de réacteur.

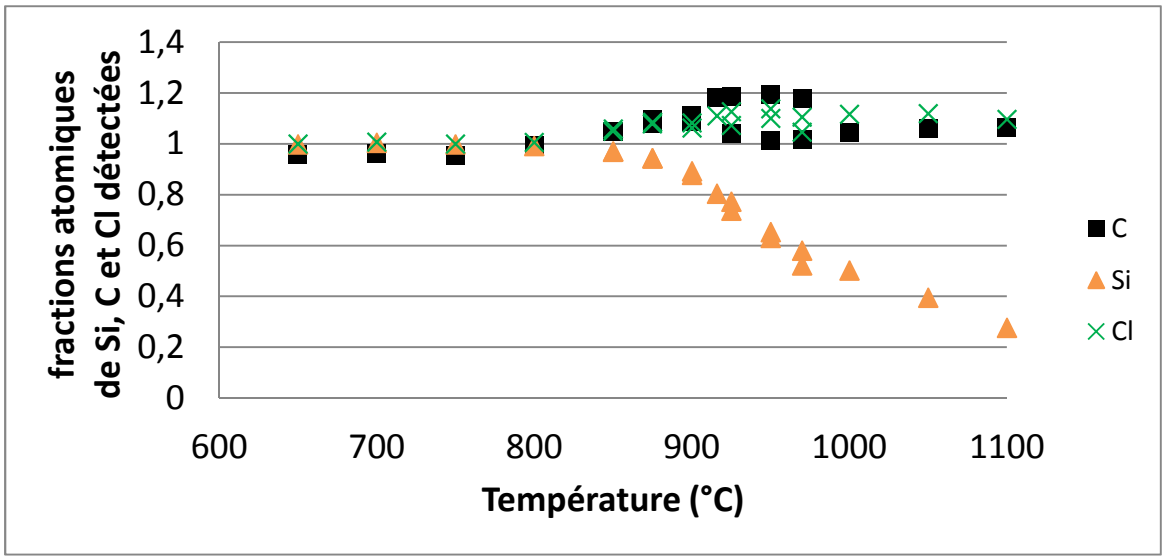


Figure IV.2 – Bilan des éléments Si, C et Cl mesurés en sortie de réacteur à température ambiante, en fonction de la température de la zone chaude.

A priori, une diminution de la quantité de carbone et de silicium est prévisible, du fait de la consommation d'une partie de ces espèces par les réactions hétérogènes. Celle-ci doit être d'autant plus marquée que la vitesse de dépôt augmente avec la température. Cependant, les évolutions paraissent plus complexes.
Tout d'abord, une quantité de carbone légèrement plus importante que celle introduite en entrée de réacteur est retrouvée en sortie de réacteur. Ce résultat aberrant est attribuable aux problèmes de détermination des coefficients d'extinction molaire de ces espèces. Ce problème pourrait expliquer l'écart important entre les mesures de répétition. Le bilan relatif au carbone semble néanmoins quantitatif tout comme celui des espèces chlorées.
Pour les espèces chloro-siliciées, l'évolution est différente. Seulement 30% de la quantité de silicium introduit en entrée sont retrouvés en sortie de réacteur à haute température. Une valeur incorrecte du coefficient d'extinction molaire de SiH_2Cl_2 tiré de la littérature pourrait expliquer en partie ce déficit. La mesure de l'aire sous pic de $SiCl_4$ à 640cm^{-1}, en limite de la gamme de mesure du détecteur MCT-A, pourrait également contribuer à cette erreur de mesure. Enfin, ce déficit pourrait s'expliquer par l'instabilité des espèces $SiCl_2$ formées en zone chaude, qui vraisemblablement polymérisent dans les zones froides du montage [Lavrushenko 1990] [Comita 1997] [Brennfleck 1999] [Zhang 2001 B]. C'est cette dernière hypothèse qui devrait contribuer de la façon la plus importante à la diminution de la quantité d'espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur. Cependant, la quantité de HCl en sortie de réacteur devrait elle aussi fortement diminuer alors qu'elle reste stable. Ceci nous amène à penser que le coefficient d'extinction molaire de HCl que nous avons mesuré pourrait être surévalué.
Les travaux de Zhang et Hüttinger sur l'évolution d'un mélange CH_3SiCl_3/H_2 suivie par couplage chromatographie gazeuse et spectrographie de masse montrent qu'environ 50% du Si et du C sont non détectés en sortie de réacteur [Zhang 2001]. Ce déficit est également justifié par ces auteurs par la polymérisation de $SiCl_2$.

Décrivons à présent l'évolution des pressions partielles en fonction de la température, présentée en figure IV.1.
De la température ambiante jusqu'à 700°C, la composition du mélange reste inchangée. A partir de 750°C, une progressive décomposition de $SiHCl_3$ et de C_3H_8 est observée.
Les évolutions des espèces chlorosiliciées semblent être corrélées. HCl et SiH_2Cl_2 apparaissent en premier à partir de 750°C. La quantité de SiH_2Cl_2 atteint un maximum vers 900°C, tandis que la quantité de HCl augmente linéairement jusqu'aux plus hautes températures. $SiCl_4$ semble succéder à SiH_2Cl_2 : il est détecté à partir de 800°C et sa quantité se stabilise à partir de 1050°C.
La décomposition de C_3H_8 s'amorce à partir de 750°C. Sa concentration diminue linéairement à partir de 800°C jusqu'à 950°C avant de chuter à zéro à partir de 1000°C. Dès le début de la décomposition de C_3H_8, CH_4, C_3H_6 et C_2H_4 apparaissent. La concentration en CH_4 augmente rapidement entre 750 et 950°C puis plus lentement à partir de 1000°C. La quantité de C_3H_6 et de C_2H_4 passe par un maximum, respectivement vers 940°C et vers 1000°C. C_2H_2 apparait entre 875 et 900°C et sa concentration croît de plus en plus rapidement avec la température.

Pour discuter de l'évolution de la composition de la phase gazeuse en fonction de la température, il est possible de s'appuyer sur des analyses réalisées sur la pyrolyse du propane ou de mélange $SiHCl_3/H_2$. Le Poche a étudié la pyrolyse du propane pur dans le même réacteur que nous utilisons. L'évolution de la composition de la phase gazeuse a été suivie en fonction de la pression totale (0,5-5kPa) et du temps de séjour (0,01-5s) à T=950°C. En se basant sur des travaux antérieurs expérimentaux et théoriques menées sur la composition de la phase gazeuse [Feron

1999] [Descamps 2001] et en les complétant, Le Poche a montré que le propane se décompose et réagit pour former une multitude d'espèces intermédiaires au cours de différents types de réaction homogène. Ces espèces intermédiaires sont des hydrocarbures de type aliphatique et de type polycyclique (HAP, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). L'évolution de la composition de la phase gazeuse, du gaz précurseur vers des espèces aromatiques de plus en plus lourdes, en quantité croissante, est désignée sous le terme de maturation de la phase gazeuse. Le degré d'avancement de cette maturation est fonction des paramètres opératoires : pression, température, temps de séjour du gaz dans la zone chaude. Cette maturation est notamment responsable de changement de microtexture du dépôt de pyrocarbone, corrélé avec des changements importants de vitesse de dépôt.
La pyrolyse de mélange $SiHCl_3/H_2$ a été largement étudié dans le cadre de dépôt de silicium poly-cristallin [Zhang 2011] ou de la croissance épitaxiale de silicium [Habuka 1996]. Au contraire de l'évolution du propane, le précurseur initial $SiHCl_3$ se décompose mais il ne semble pas y avoir de phénomènes de maturation analogues à ceux observés pour le propane.

On peut situer l'évolution de la phase gazeuse en fonction des différents régimes cinétiques décrits au chapitre précédent, délimités par les droites verticales sur la figure IV.1.
L'entrée dans le régime cinétique RCC1 est marquée par l'apparition des nouvelles espèces SiH_2Cl_2, $SiCl_4$ et C_3H_6. Dans ce régime, les précurseurs initiaux $SiHCl_3$ et C_3H_8 ne sont que partiellement décomposés (<20%).
Dans le régime RCC2, la décomposition des précurseurs initiaux est plus avancée (entre 30 et 60%). L'entrée dans ce régime coïncide avec l'apparition de C_2H_2. La quantité de SiH_2Cl_2 passe par un maximum au sein de ce régime. Les quantités d'espèces thermodynamiquement stables en phase gazeuse à haute température, telles que $SiCl_4$ et CH_4, augmentent fortement dans ce régime.
Dans le régime RTM+RCC3, la décomposition de C_3H_8 est complète et il reste environ 10% de la quantité initiale de $SiHCl_3$ introduite. La diminution de pression partielle de C_2H_4 et l'entrée dans ce régime semblent s'effectuer simultanément. Dans ce régime, la phase gazeuse en sortie est majoritairement composée d'espèces stables à haute température (HCl & CH_4).
L'apparition de nouvelles espèces carbonées dans la phase gazeuse marque les changements de régime de dépôt. Il n'y a en revanche pas de corrélation claire entre l'évolution des espèces chlorosiliciées et les changements de régime de dépôt. **Ces deux éléments nous amènent à penser que l'état de maturation des hydrocarbures contrôle les changements de régime de dépôt et en conséquence la composition du dépôt.**

Système CH_3SiCl_3/H_2

L'étude suivante (figure IV.3) a été réalisée sur un mélange CH_3SiCl_3/H_2 à $\alpha=3$ et $P_{totale}=2kPa$ afin de l'associer aux mesures de cinétique obtenues dans les mêmes conditions (figure III.12).

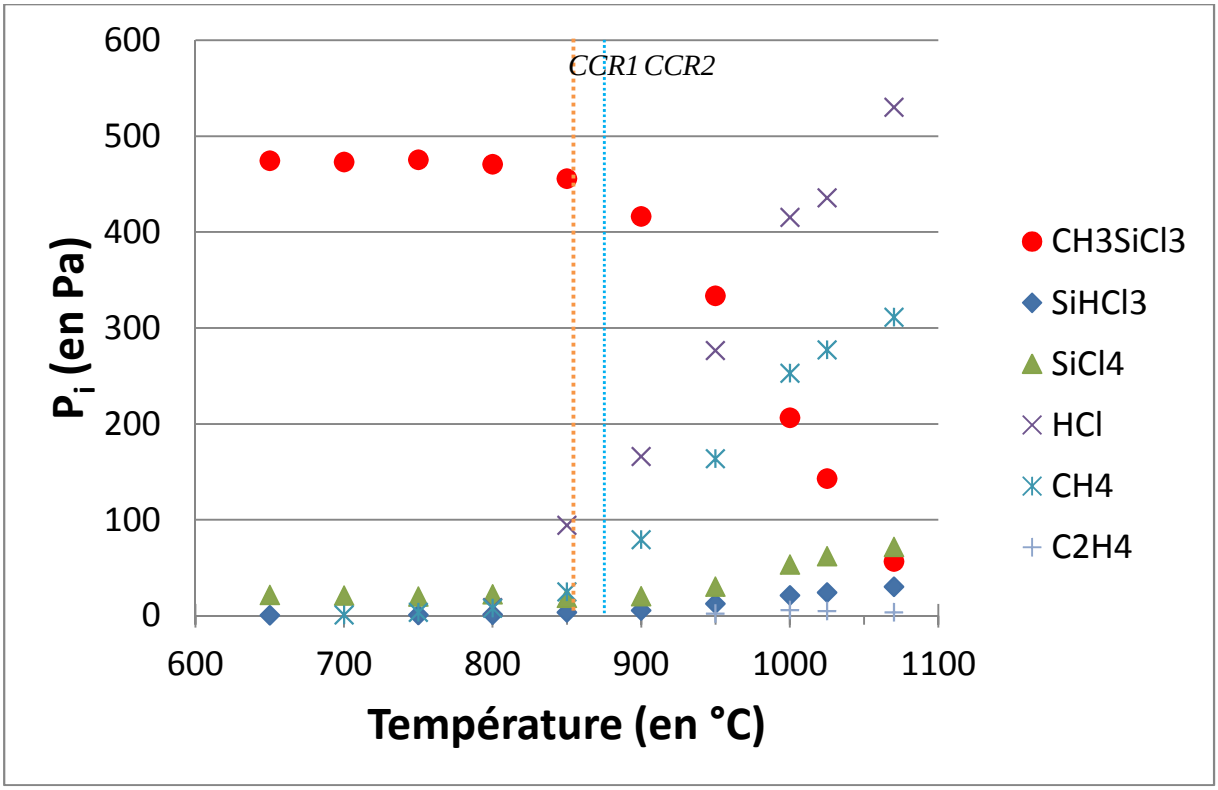


Figure IV.3 – Evolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction de la température pour le mélange CH_3SiCl_3/H_2 à α=3 P=2kPa et Q=160sccm. Conditions identiques à la figure de cinétique III.12 (Essai 81)

Plusieurs espèces ont été détectées conformément aux données de la littérature [Heinrich 2000] [Osterheld] [Mosebach 1995] [Hopfe 1995] [Allendorf 1994] : CH_3SiCl_3, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2, $SiCl_4$, HCl et CH_4.

Un bilan des quantités de C, Si et Cl mesurées en sortie de réacteur est présenté en figure IV.4.

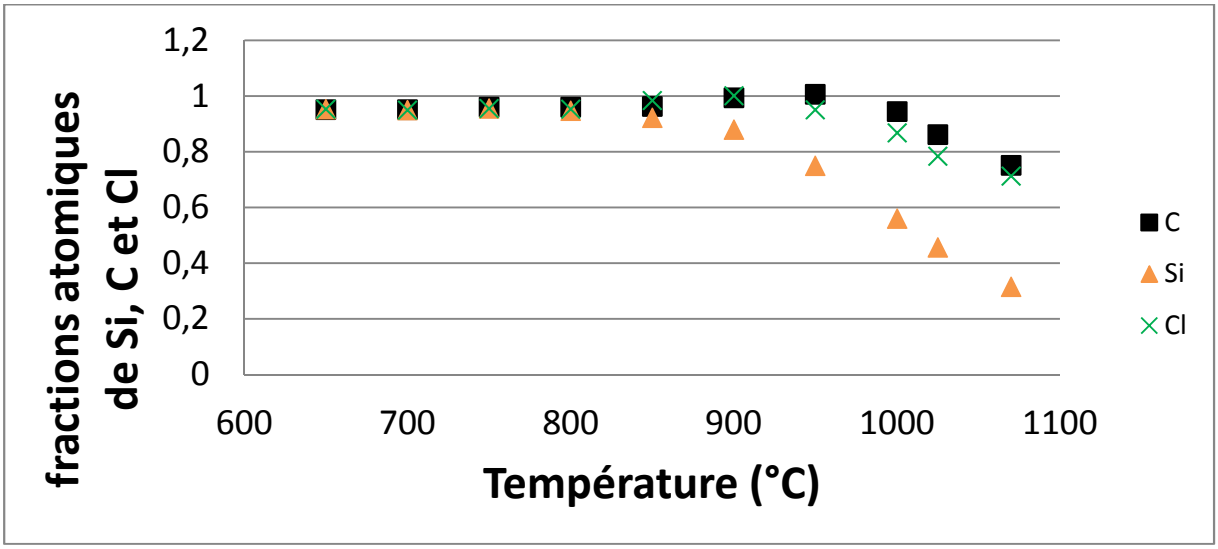


Figure IV.4 – Bilan matière des éléments Si, C et Cl mesurés en sortie de réacteur à température ambiante, en fonction de la température de la zone chaude.

L'évolution de ce bilan est différente de celle observée pour le mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$: avec l'augmentation de la température, les quantités de C, Cl et Si diminuent. Encore une fois, la quantité de silicium en sortie de réacteur après passage à haute température est très faible. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux de Zang et Hüttinger précédemment décrits [Zhang 2001].

Décrivons l'évolution des pressions partielles en figure IV.3. CH_3SiCl_3 commence à se décomposer au-delà de 800°C avec l'apparition de premiers produits formés, HCl et CH_4, qui marque également l'entrée dans le régime de dépôt RCC1. La décomposition de MTS se poursuit linéairement. Le changement de régime de dépôt à 900°C (figure III.12) semble coïncider avec l'apparition de $SiHCl_3$, $SiCl_4$ et C_2H_4 au-delà de 900°C. Jusqu'à 1070°C, MTS est retrouvé en sortie de réacteur et les concentrations de $SiHCl_3$, $SiCl_4$, HCl et CH_4 augmentent. Dans ce domaine de température, la phase gazeuse est majoritairement composée de HCl et de CH_4.

L'effet de la pression totale a également été étudié avec un essai réalisé à P_{totale}=5kPa (résultats non présentés dans ce mémoire), des conditions similaires à celles étudiées par Placide [Placide 2007]. L'évolution obtenue en fonction de la température correspond bien à l'étude semi-quantitative des évolutions des aires des bandes d'absorptions de Placide. CH_3SiCl_3 commence à se décomposer à partir de 700°C, une température bien plus faible que celle observée à 2kPa et est totalement décomposé au-delà de 1000°C. **L'influence de la pression totale sur l'évolution de la composition de la phase gazeuse à partir de ce mélange est particulièrement marquée.**

Il est relativement difficile de comparer ce résultat aux études quantitatives menées sur le système CH_3SiCl_3/H_2 décrites dans la littérature, car les pressions et les temps de séjour utilisés ne sont pas similaires.

Comparaison des deux systèmes mono-sourcé et bi-sourcé

Comparons les résultats expérimentaux (cinétique, composition du dépôt et analyse de la composition de la phase gazeuse) obtenus à partir des deux systèmes chimiques. Les flux molaires de Si et C en entrée de réacteur sont respectivement de $Q_m(Si)= Q_m(C)=3,1.10^{-5}$ mol.s^{-1} pour le système mono-sourcé et $Q_m(Si)= 1/3* Q_m(C)=1,5.10^{-5}$ mol.s^{-1} pour le système bi-sourcé.

Rappelons d'abord quelques résultats de l'étude cinétique et d'analyse de composition du dépôt. Il est intéressant d'observer que du SiC pur peut être élaboré à partir de 900°C avec le système CH_3SiCl_3/H_2 contre 970°C avec le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$. En revanche, lorsque des températures sont suffisamment élevées pour obtenir du SiC avec le système bi-sourcé, les vitesses de dépôt sont plus élevées avec celui-ci (figure III.12.a).

Comparons maintenant l'évolution de la composition de la phase gazeuse pour les deux mélanges de précurseurs (figures IV.1 et IV.3).
Les deux mélanges de précurseurs commencent à se décomposer vers 800° mais l'influence de la température sur les réactions de décomposition de ces précurseurs semblent très différentes. C'est le cas notamment dans les régimes de dépôt qui permettent d'élaborer SiC à haute température (CRR2 pour CH_3SiCl_3/H_2 et RTM+RCC3 pour $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$) : les précurseurs initiaux sont presque totalement décomposés pour le système bi-sourcé alors qu'une quantité importante de CH_3SiCl_3 subsiste en sortie de réacteur pour le système mono-sourcé. La décomposition moins

avancée de CH_3SiCl_3 pourrait expliquer les vitesses de dépôt plus faibles. D'après les études thermodynamiques de l'évolution de la phase gazeuse présentées en figure I.16, CH_3SiCl_3 n'est pas une espèce thermodynamiquement stable dès les basses températures au contraire de $SiHCl_3$. Nos résultats expérimentaux à 2kPa semblent montrer l'inverse avec une décomposition de $SiHCl_3$plus avancée que celle de CH_3SiCl_3. **Ce résultat peut illustrer la sensibilité à la pression totale des cinétiques de décomposition, qui serait beaucoup plus marquée pour CH_3SiCl_3.**
Les quantités de HCl retrouvées en sortie de réacteur à partir des deux systèmes sont similaires. La différence de vitesses de dépôt ne s'explique donc pas par un effet d'inhibition par HCl.
Dans l'étude du système bi-sourcé, le changement d'évolution des pressions partielles de certaines espèces carbonées, C_2H_2 et C_2H_4, marque des transitions de la cinétique de dépôt, qui sont également corrélées à des changements de composition du solide. Ces espèces ne sont pas détectées dans l'étude du système mono-sourcé. Les quantités de CH_4 retrouvées en sortie de réacteur sont très similaires dans le deux systèmes. Les quantités de $SiCl_4$ sont également semblables mais l'évolution de la pression partielle avec T est décalée vers les hautes températures pour le système monosourcé. C_2H_4 est identifié dans les deux systèmes mais les pressions partielles mesurées en sortie de réacteur à partir du système mono-sourcé sont très faibles comparées à celles obtenues avec le système bi-sourcé.
Ainsi, la composition de la phase gazeuse mesurée en sortie réacteur à partir du mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ est marquée par la présence d'un nombre plus important d'espèces en quantité significative (C_2H_2, C_3H_6 et SiH_2Cl_2) et d'une quantité plus importante d'hydrocarbures (C_2H_2, C_3H_6 et C_2H_4).

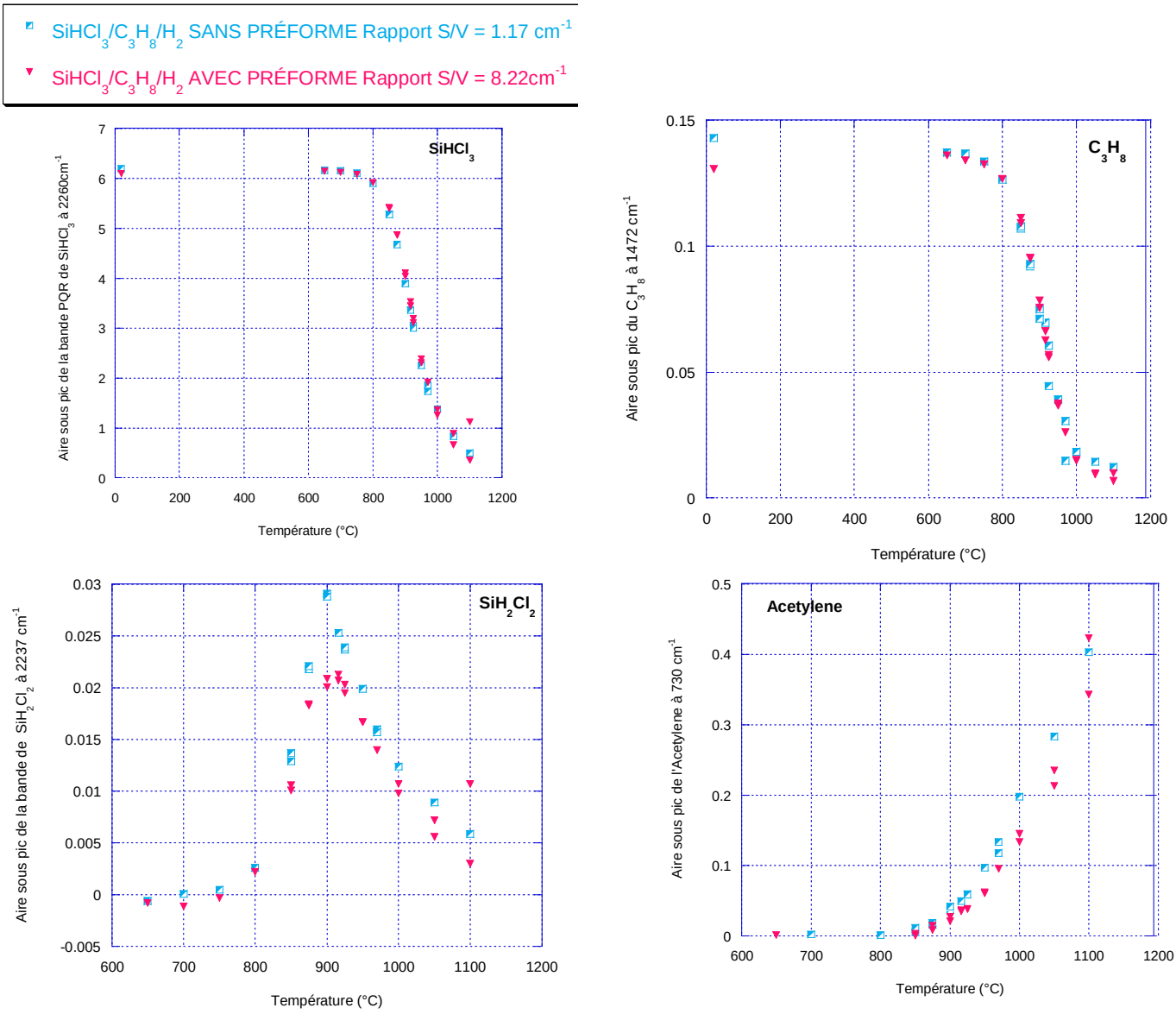
Pour une pression totale de 2kPa, un temps de séjour similaire et une gamme de température identique, le bilan des analyses croisées de composition de la phase gazeuse, cinétique et composition du dépôt montre que l'utilisation du système CH_3SiCl_3/H_2 permet d'élaborer SiC pur à des températures plus faibles qu'avec le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, bien que CH_3SiCl_3ne soit que partiellement décomposé. On peut donc penser que des précurseurs effectifs de Si et de C sont formés dès le début de la décomposition du MTS. Une maturation de la phase gazeuse plus importante semble nécessaire pour obtenir SiC pur à partir du système bi-sourcé. Avec ce dernier, les changements de régime de dépôt avec la présence d'un excès de silicium à basse température puis à haute température l'apparition de nouvelles espèces carbonées et l'enrichissement du dépôt en C semblent indiquer un contrôle de la vitesse de dépôt de SiC par la réactivité des espèces carbonées du système. La composition de la phase gazeuse obtenue à partir des deux systèmes montre des différences importantes quant à la nature et la quantité de produits carbonés retrouvés en sortie de réacteur : dans le système bi-sourcé, le déficit de carbone dans le dépôt semble être limité par la formation d'une quantité plus importante d'hydrocarbures immaturés, qui n'interviennent pas dans la formation du dépôt. Ainsi la décomposition à basse température des précurseurs initiaux formeraient une majorité d'espèces gazeuses stables à température ambiante (comme C_3H_6 et SiH_2Cl_2), qui participent certainement moins directement au dépôt que des espèces de type radicalaire. Ainsi dans le cas du système bi-sourcé, une augmentation de la température est nécessaire pour favoriser la formation des précurseurs effectifs de Si et C au détriment de la formation de ces espèces plus stables.

Influence du rapport S/V

Nous avons souhaité étudier l'influence du rapport S/V entre la surface disponible pour l'élaboration du dépôt et le volume réactionnel. Comme présenté dans le chapitre bibliographique, l'augmentation de S/V permet de favoriser les réactions hétérogènes au détriment des réactions

homogènes et d'en étudier l'influence sur la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur.

Un substrat d'alumine en nid d'abeilles a été suspendu en zone chaude, multipliant le rapport S/V par 6 par rapport aux essais menés à vide (dépôt sur les parois du réacteur). Les résultats de l'étude IRTF *ex situ* en fonction de la température de la zone chaude sont présentés à la figure IV.5.



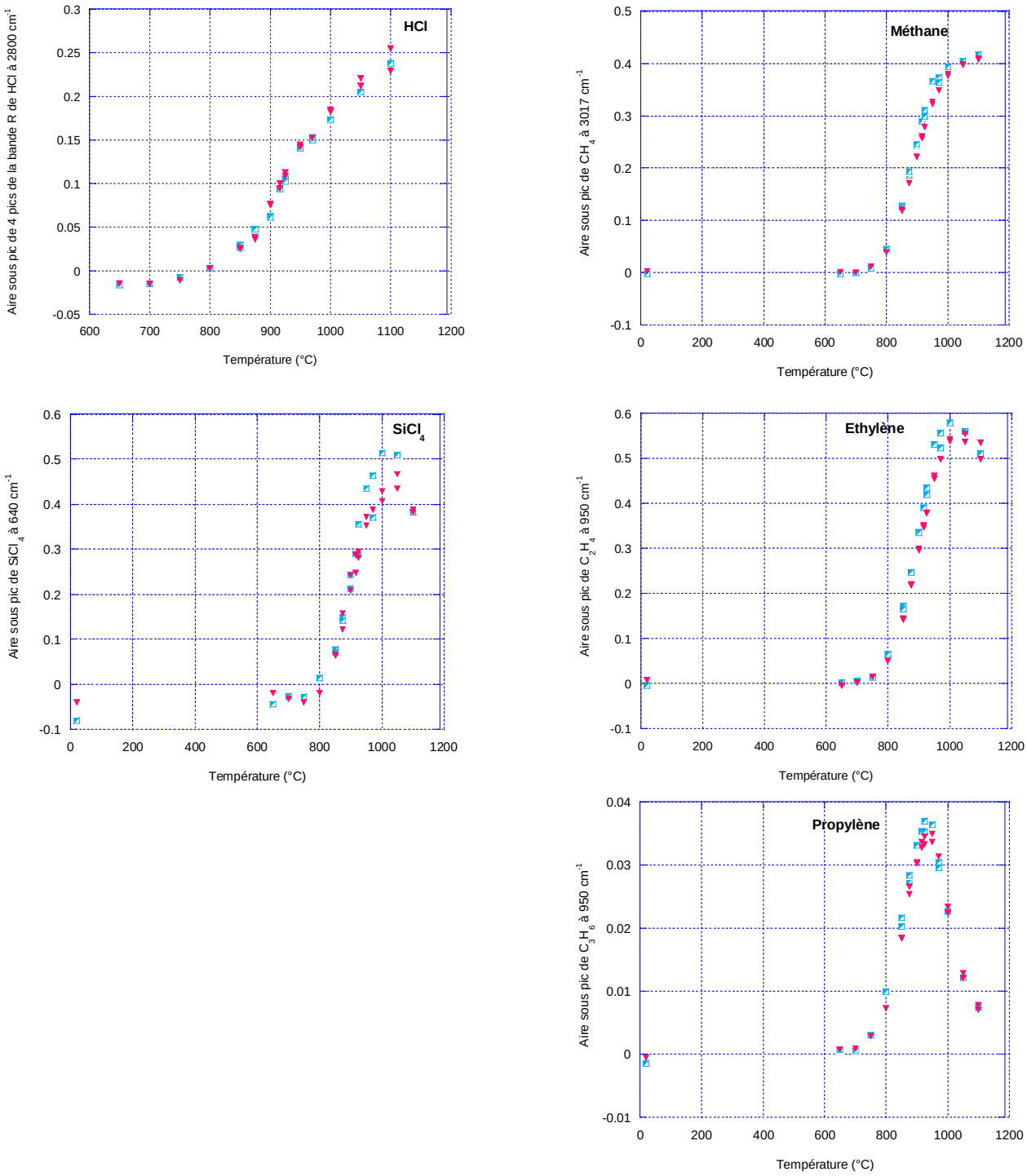


Figure IV.5 – Evolution des aires sous pics des différentes espèces stables détectées par spectroscopie IRTF en sortie de réacteur, en fonction de la température de la zone chaude. Une comparaison d'un essai avec nid d'abeilles(courbe rouge) et un essai sans substrat (courbe bleu) en zone chaude. Les pressions partielles sont $P°_{H2}$ =1,67 kPa et $P°_{C3H8}$ = $P°_{SiHCl3}$= 0,167 kPa (Soient α=10, β=1, γ=10). Le débit total est Q = 240 sccm. La pression totale est de P_{totale} = 2 kPa Les points en rose ont été obtenus en plaçant dans la zone chaude isotherme un substrat nid d'abeille en alumine de surface S= 190 cm² (28mm de diamètre, 11mm de hauteur), préalablement recouvert d'une couche de pyrocarbone (élaboré à 1000°C, C_3H_8 pur, Q=20 sccm) a été placé dans la zone chaude isotherme. (Essais 55 et 56)

Au cours de cette étude, un dépôt de SiC a bien été élaboré à haute température à la surface des canaux du nid d'abeilles (analyse Raman non présentée ici).

Les quantités des réactifs initiaux sont très faiblement affectées par l'augmentation du rapport S/V. Les produits formés sont tous retrouvés en quantité légèrement plus faibles, notamment $SiCl_4$ (écart de -20% à 1000°C), SiH_2Cl_2 (-30% à 900°C) et C_2H_2, ce qui peut s'expliquer par la consommation de ces espèces ou de leurs précurseurs au profit du dépot. La seule exception concerne HCl qui est retrouvé en quantité très légèrement supérieure, certainement à cause de l'avancement plus important des réactions conduisant au dépôt.

Tout comme dans les travaux de Zhang et Huttinger [Zhang 2001 B] sur la décomposition en température du système MTS/H_2 à pression atmosphérique, l'influence du rapport S/V sur la composition des gaz reste faible : avec l'introduction du substrat, on ne distingue pas de phénomènes catalytiques des réactions homogènes liés aux surfaces qui entraineraient des décalages des courbes vers de plus faibles températures.

Influence du facteur pression totale

Etudions à présent en figure IV.6 l'influence de la pression totale avec P_{totale}=5kPa sur le mélange de référence dans des conditions similaires à l'étude à 2kPa en figure IV.1. Entre les deux expériences, le débit total est conservé ce qui provoque une augmentation du temps de séjour des espèces dans la zone réactionnelle de l'ordre de 0,3s.

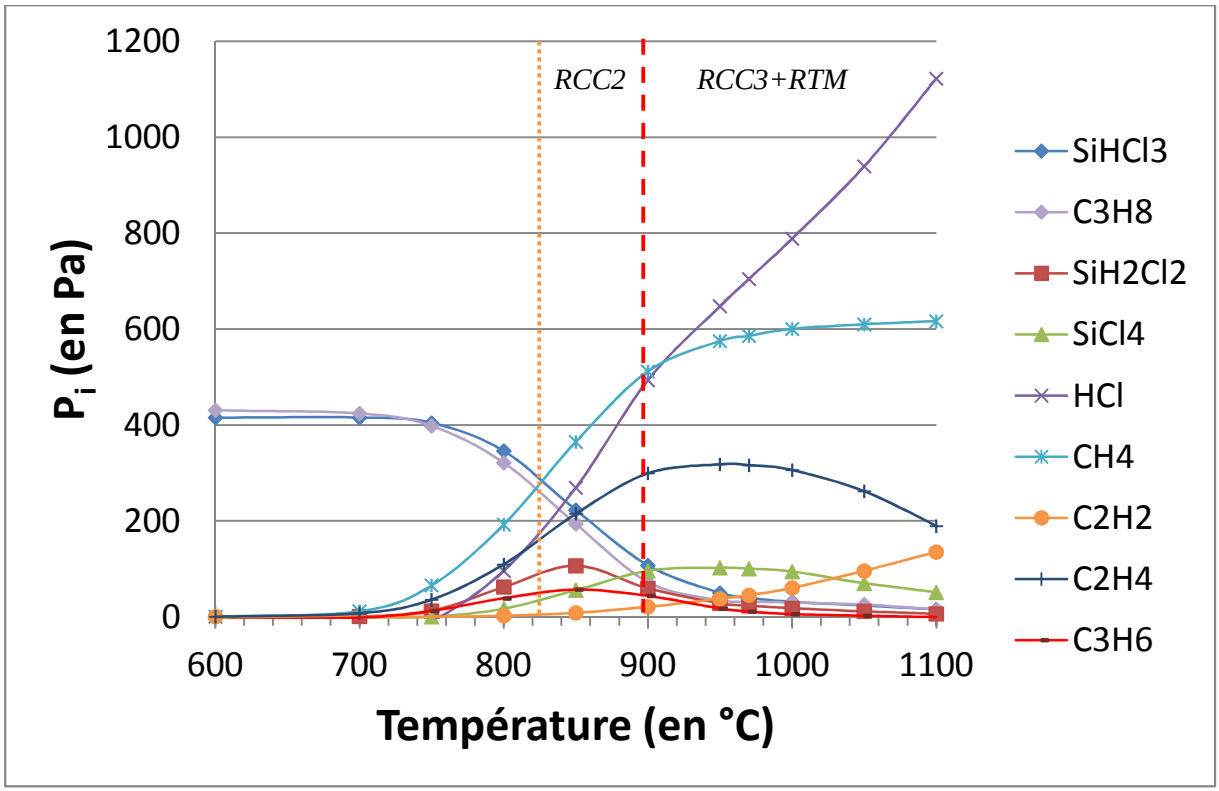


Figure IV.6 – évolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur. Conditions identiques à la figure III.9. : α=10 C/Si_{gaz}=3 Q_{total}=240sccm et P_{totale}=5kPa.

En comparaison avec l'étude réalisée à 2 kPa en figure IV.1.a, les pressions partielles des espèces retrouvées en sortie sont plus élevées à cause des pressions partielles du mélange gazeux initial.

L'évolution de l'intensité relative des pics à 2018 et 2019cm^{-1} est clairement visible dans cette étude (figure IV.7).

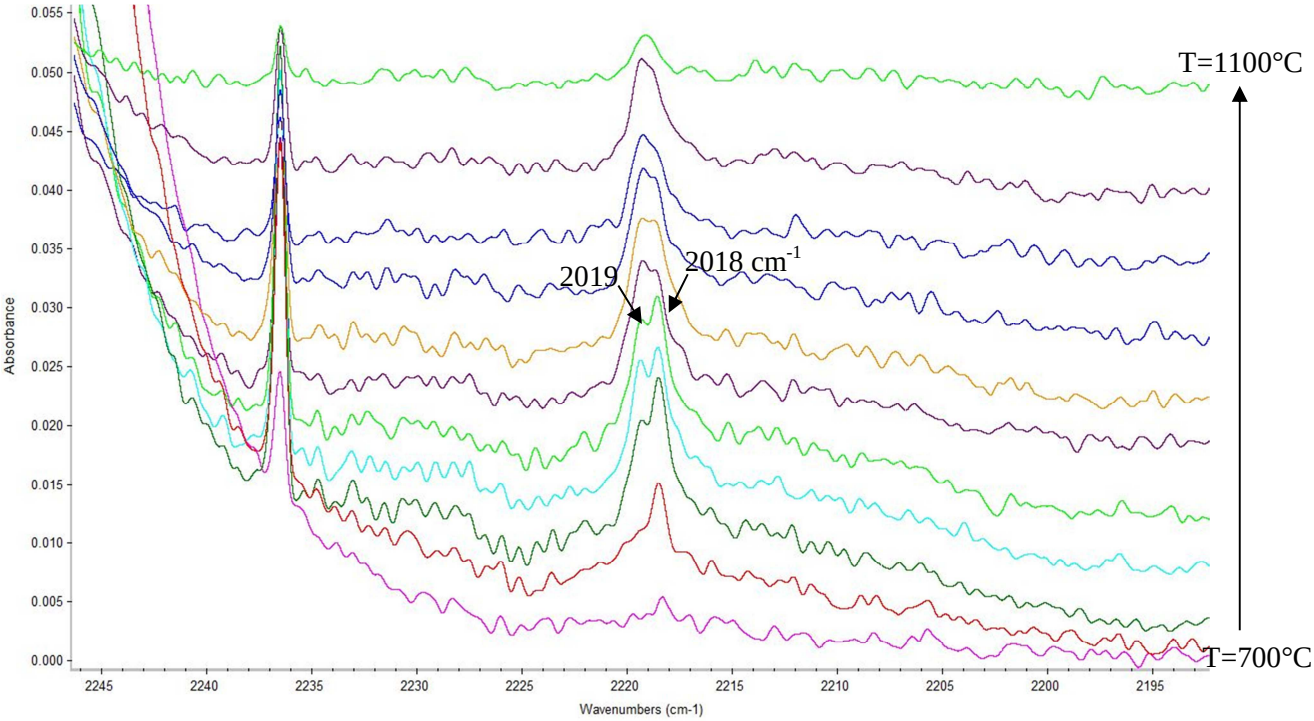


Figure IV.7 – Zoom sur les spectres obtenus à 5kPa et différentes températures.

L'augmentation de pression ne se traduit pas par la formation d'espèces carbonées lourdes (pas de benzène détecté sur toute la gamme de température) comme cela a été observé avec la décomposition du propane seul [Le Poche 2003]. En revanche, au moins une nouvelle espèce, non détectée jusqu'à présent dans la décomposition du système $SiHCl_3/H_2$ ou C_3H_8/H_2 apparaît avec l'augmentation de température par la présence d'une bande à 1254 cm^{-1} et une bande large vers 720 cm^{-1} qui se superpose à celle de l'acétylène (différence entre figure IV.8.a et b). Cette espèce demeure visible lorsque la zone réactionnelle est maintenue sous balayage d'H_2 ce qui indique qu'elle s'est probablement condensée sur les hublots de la cellule IR.

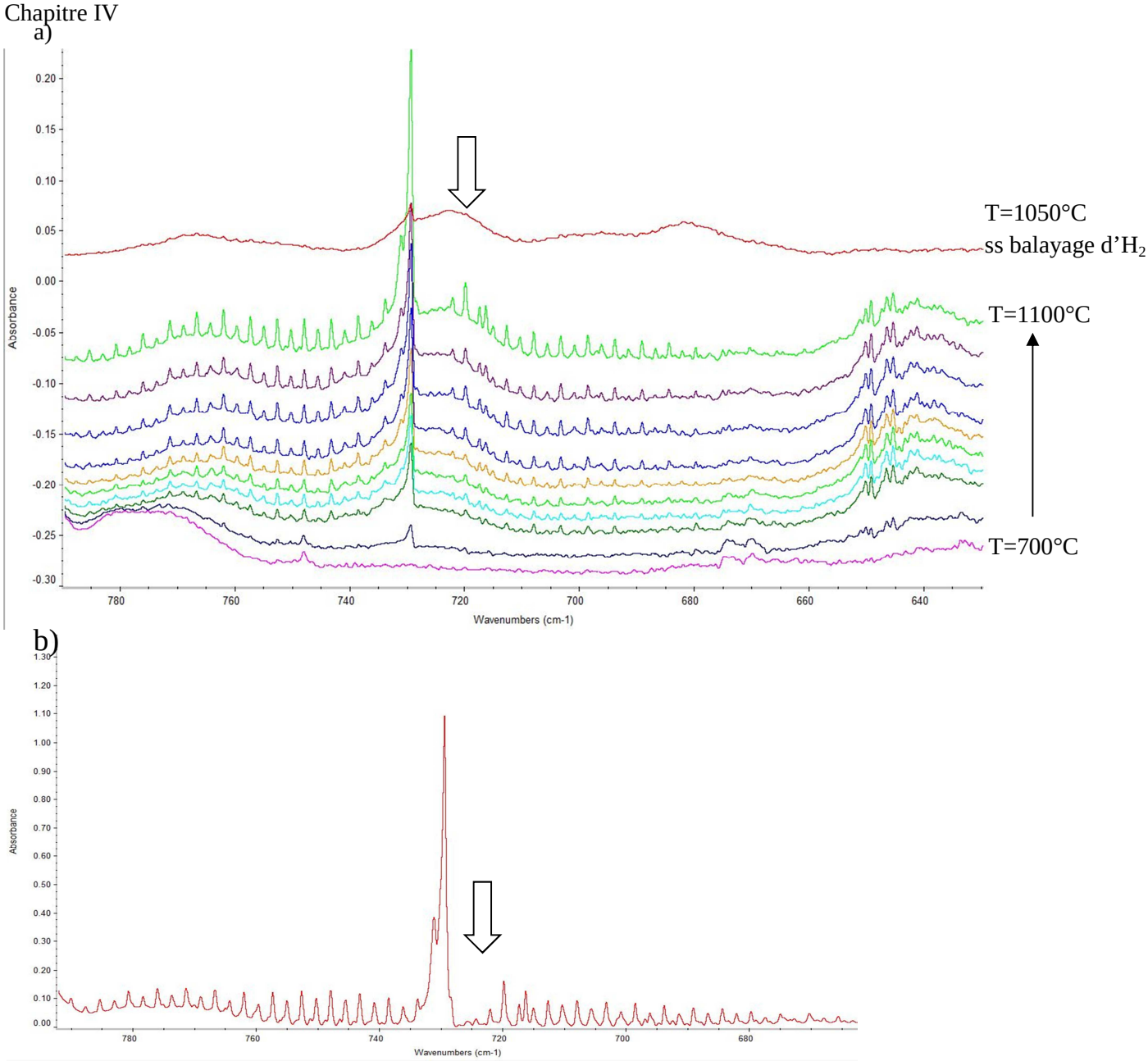


Figure IV.8 – a) Superposition des spectres enregistrés en sortie de réacteur à différentes températures de zone chaude avec injection des précurseurs et sous balayage d'H_2 après coupure des gaz réactifs. b) spectre obtenu à l'ambiante à partir d'un mélange SiHCl3/C_2H_2/H_2

Discutons à présent des régimes cinétiques et de la composition de la phase gazeuse. A 5kPa, $SiHCl_3$ et C_3H_8 débutent leur décomposition dès 750°C, soit une température légèrement inférieure à celle mesurée à 2 kPa.

Le régime RCC1 peut etre associé au début de la décomposition des précurseurs initiaux.

Le régime RCC2 est, lui, marqué encore une fois par l'apparition de C_2H_2 et par des changements importants de composition de la phase gazeuse, avec une forte augmentation de la quantité des différentes espèces produites avec la température.

Le changement de régime de dépôt de RCC2 vers RCC3+RTM est marqué par un changement de pente dans l'augmentation des pressions partielles de CH_4 et HCl, qui intervient entre la diminution de la pression partielle de C_3H_6 et le début de la stabilisation des pressions partielles de C_2H_4 et $SiCl_4$. Plus haut en température, l'évolution de la composition de phase gazeuse semble se stabiliser : les précurseurs initiaux sont presque totalement décomposés et la phase

gazeuse est majoritairement composée d'espèces stables en température (CH_4, HCl, C_2H_4 et $SiCl_4$).

Des essais complémentaires menés à partir du système $SiHCl_3/H_2$ avec α=10 à différentes pressions totales et différents Q_{total} de façon à conserver les temps de séjour (résultats non présentés dans ce mémoire) ont montré que la température de début de décomposition de $SiHCl_3$ change avec la pression totale. Elle est de 725°C, 665°C et 640°C respectivement pour 2 kPa, 5 kPa et 10 kPa. La température à laquelle $SiHCl_3$ commence à se décomposer est d'autant plus faible que la pression totale est élevée. Ce décalage vers les basses températures est également observé pour les maxima des produits de décomposition tels que $SiCl_4$ et SiH_2Cl_2.

L'augmentation de pression totale sans modification du débit total se traduit par une augmentation proportionnelle du temps de séjour des espèces dans la zone chaude, ce qui pourrait expliquer en partie nos observations sur le système de référence. Cependant les essais menés sur le système $SiHCl_3/H_2$ en fonction de la température à différentes pressions totales et en conservant le temps de séjour entre les essais montrent également un décalage vers les basses températures. Le phénomène observé avec le système complet semble donc bien lié à l'influence de la pression totale sur la cinétique de décomposition de $SiHCl_3$ et non celle du temps de séjour.
En conditions de LPCVD, l'influence de la pression totale sur la cinétique homogène des réactions unimoléculaires est connue. C'est le cas par exemple pour la décomposition de CH_3SiCl_3 [Osterheld 1994] et une de celles de C_3H_8 [Tsang 1992].

$$CH_3SiCl_3\ (+\ M) \rightarrow CH_3 + SiCl_3\ (+\ M)$$

$$C_3H_8\ (+\ M) \rightarrow C_2H_5 + CH_3\ (+\ M)$$

M représente les molécules de gaz environnant à origine du transfert d'énergie par collision. Cela semble être le cas également pour la décomposition de $SiHCl_3$, qui se fait entre autre suivant la réaction [Swihart 1998] :

$$SiHCl_3\ (+\ M) \rightarrow SiCl_2 + HCl\ (+\ M)$$

Comme précisé dans le chapitre II, la dépendance en pression est gouvernée par la compétition entre le transfert d'énergie par collision et des processus de réarrangement intramoléculaire. Kunz *et al.* ont étudié la cinétique de décomposition de $SiHCl_3$ entre 1500 et 3300K entre 0,8 et 4 bar de pression totale [Kunz 2001]. Walker *et al.* se sont intéressés à la pyrolyse du trichlorosilane en fonction du temps entre 1,1 et 12,8kPa dans un réacteur statique porté à 648°C [Walker 1997]. D'après leurs travaux, nos conditions en pression et température sont assimilables au domaine fall-off, régime de pression intermédiaire entre le régime de transfert collisionnel (régime biomoléculaire) et celui qui correspond au réarrangement interne de la molécule (régime haute pression).

Evolution suivant le temps de séjour

Intéressons-nous aux conditions favorables au régime de dépôt RTM+RCC3. Dans les mêmes conditions que l'étude cinétique présentée en figure III.2, l'évolution de l'aire sous pic de différentes espèces stables en sortie de réacteur est présentée à la figure IV.9 en fonction du temps de séjour des gaz en zone chaude. La composition du mélange gazeux initial mesurée à la température ambiante est de $P^{\circ}_{SiHCl3}=P^{\circ}_{C3H8}$=0.167 kPa. Comme précédemment, les variations de temps de séjour ont été réalisées en modifiant les débits totaux mais en conservant les autres paramètres constants, sur 2 réacteurs de géométrie différente.

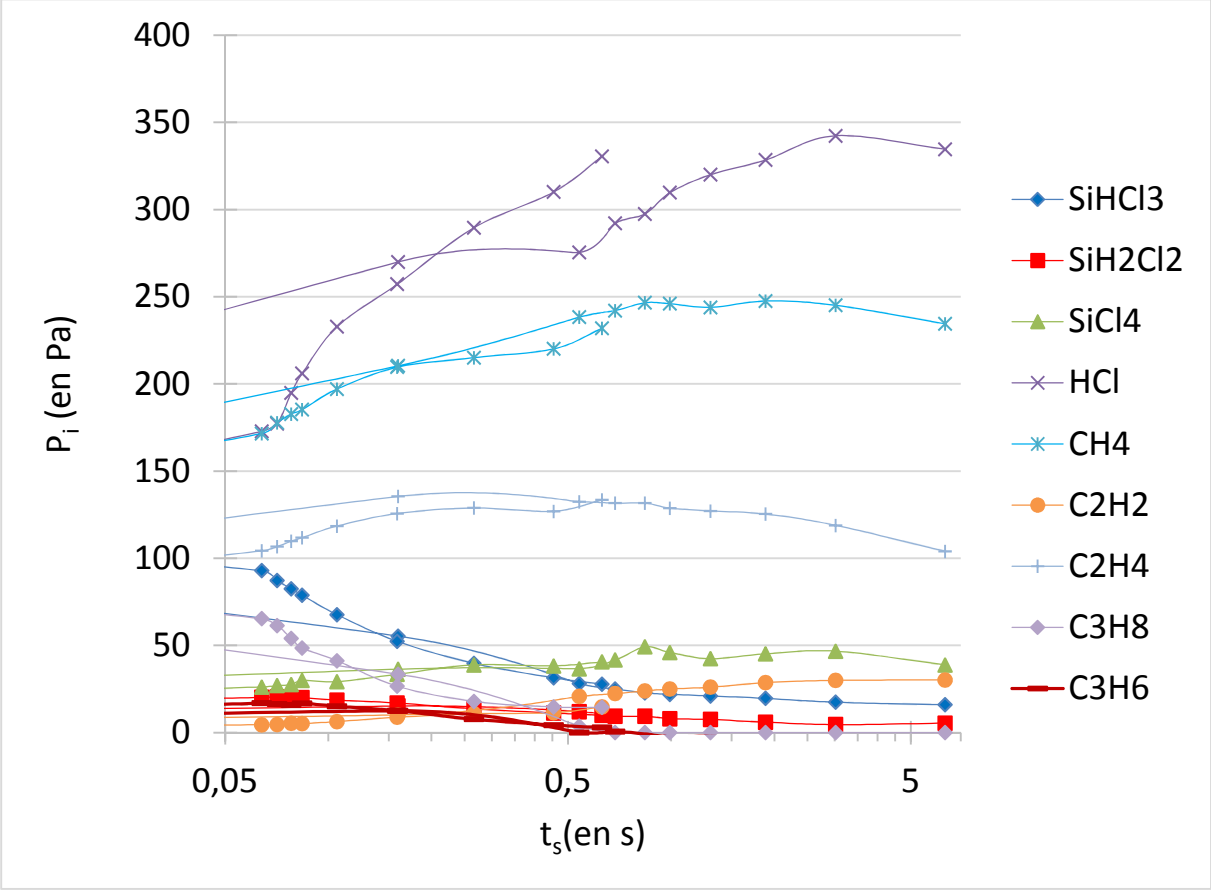


Figure IV.9 – Evolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction du temps de séjour. Les conditions d'étude sont identiques à la figure III.2, à savoir T = 970°C, P_{totale}= 2kPa, P°_{SiHCl3}= P°_{C3H8}=0.167 kPa et P°_{H2}=1.667kPa (soient α=10, β=1). Pour rappel, deux réacteurs de diamètres différents ont été utilisés qui occasionnent une répétition des points dans une gamme de temps de séjour proche de 0,5s. (Essais 51 et 57)

Les phénomènes ont des temps caractéristiques qui nous permettent de distinguer deux domaines, avec une première phase transitoire brutale puis une seconde de stabilisation. Etant limités par les gammes de fonctionnement des débitmètres, les temps de séjour extrêmement courts (t_s<0,05s) ne peuvent être étudiés.
Le recoupement des conditions entre les deux réacteurs de section différente pour 0,5<t_s<1s montre une bonne cohérence pour certaines espèces et un léger décalage pour d'autres. Pour HCl par exemple, le décalage entre les deux courbes obtenues à l'aide des deux réacteurs peut s'expliquer par une adsorption de cette espèce sur les parois froides du réacteur. La distance entre la sortie du réacteur et la cellule d'analyse étant plus élevée pour les analyses réalisées sur le réacteur Ø100 (utilisé pour l'étude des plus longs temps de séjour), ce phénomène peut être plus marqué.

L'évolution de la concentration des réactifs initiaux $SiHCl_3$ et C_3H_8 est similaire avec une décomposition rapide de ces deux espèces dès les premiers instants. Dès 0,05s de temps de séjour à T=970, 50% de la quantité initiale de $SiHCl_3$ et 60% de C_3H_8 sont décomposés. Au-delà de t_s=1s, leurs concentrations n'évoluent plus avec respectivement 10% et ≈0% des quantités initialement injectées de $SiHCl_3$ et C_3H_8. SiH_2Cl_2 et le propène ont des évolutions similaires : elles sont présentes dès 0,05s puis leur quantité diminue progressivement avec l'augmentation du temps de séjour. Leur présence aux faibles temps de séjour indique une formation très rapide

après la décomposition des précurseurs initiaux. L'éthylène semble appartenir à la même catégorie d'espèces, avec cependant une évolution décalée vers les temps de séjour plus élevés : P_{C2H4} augmente jusqu'à t_s = 0,6s puis diminue. $SiCl_4$, CH_4 et C_2H_2 ont des évolutions similaires avec une augmentation rapide puis une stabilisation de leur pression partielle respectivement vers 0,5s, 1s et 2s.
Globalement, dès les premiers instants, la décomposition de $SiHCl_3$ entraîne la formation de SiH_2Cl_2 et HCl alors que parallèlement la décomposition de C_3H_8 entraine la formation de propène, d'éthylène et de méthane. L'augmentation du temps de séjour permet par la suite la formation de $SiCl_4$ et de HCl alors que la quantité de SiH_2Cl_2 diminue. Les espèces carbonées poursuivent leur évolution avec une brève augmentation de la concentration de l'éthylène alors que celle d'acétylène commence à se former et que celle de méthane se stabilise, puis les pressions partielles d'éthylène et de propène diminuent alors que celle d'acétylène augmente.

Les études de Le Poche sur la décomposition du propane à 2kPa et T=950°C avaient déjà illustré le phénomène de maturation de la phase gazeuse carbonée, se traduisant par l'apparition d'espèces gazeuses de plus en plus lourdes lors de l'augmentation du temps de séjour [Le Poche 2003]. Les espèces observées et leur évolution sont très similaires à celles observées en figure IV.9, à la différence près que la présence de benzène et de propyne avec l'augmentation du temps de séjour n'a pas ici été mise en évidence.
L'effet de la dilution de C_3H_8 dans H2 sur la composition de la phase gazeuse a été étudié (résultats non présentés dans ce mémoire). Avec un mélange C_3H_8/H_2, l'augmentation de la pression partielle initiale de propane fait augmenter proportionnellement celle de benzène et de propyne en sortie de réacteur. La faible pression partielle de C_3H_8 employée dans l'étude de la figure IV.9 semble limiter fortement leur formation au point de rendre ces espèces indétectables.

Il est possible de comparer la composition de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour (figure IV.9) à la courbe de vitesse de prise de masse en fonction du débit total (figure III.1 à T=970°C). En partant des très faibles temps de séjour (à débit total élevé), la vitesse de dépôt est stable et le régime de dépôt est alors contrôlé par les réactions chimiques (homogènes ou hétérogènes). La figure IV.9 montre que ce régime est caractérisé par d'importantes variations de la composition de la phase gazeuse, ce qui nous amène à conclure que les réactions chimiques homogènes limitent la cinétique de dépôt à faible temps de séjour. La diminution de débit total en dessous de 400 sccm conduit à une forte diminution de la vitesse de dépôt cohérente avec une limitation par les transferts de masse. La figure IV.9 indique que ces fortes variations de cinétique coïncident avec une stabilisation de l'ensemble des pressions partielles à un stade avancé de décomposition des précurseurs initiaux.

ii. Influence de la composition du mélange gazeux initial

L'objectif de cette partie est de décrire l'évolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur pour différentes compositions initiales de mélange gazeux avec notamment différents ratios C/Si_{gaz}.

Influence de la pression partielle

Les différentes compositions étudiées dans cette partie sont regroupées dans le diagramme ternaire en figure IV.10. Les conditions étudiées sont pour la plupart identiques à celles utilisées lors des études d'ordres partiels présentées pour les essais de cinétique et de composition du solide décrits dans le chapitre III.

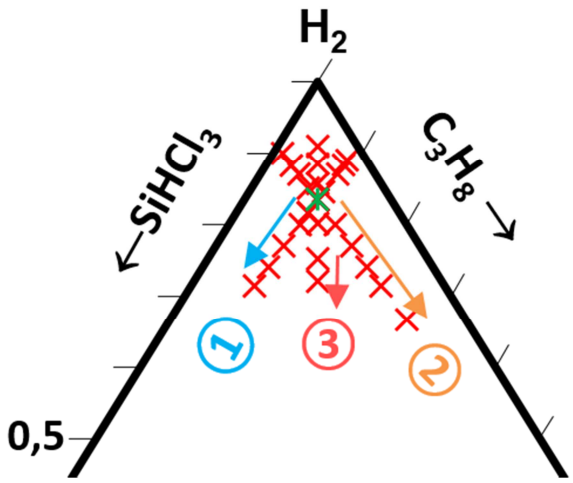


Figure IV.10 – Diagramme ternaire des composition à l'étude dans cette partie.

Les études de P°_{SiHCl3}, de P°_{C3H8}, de P°_{H2} et P°_{HCl} sont présentées séparément

Influence de P°_{C3H8}

Cette étude a été réalisée dans des conditions similaires à celles décrites en cinétique à la figure III.19 à T=970°C. Les pressions partielles des différentes espèces retrouvées en sortie de réacteur sont tracées à la figure IV.11 en fonction de la pression partielle de C_3H_8. Les frontières des différents domaines cinétiques décrits précédemment sont reportées sur ces mêmes courbes, ainsi que la composition du solide qui correspondait assez bien au changement de domaine cinétique.

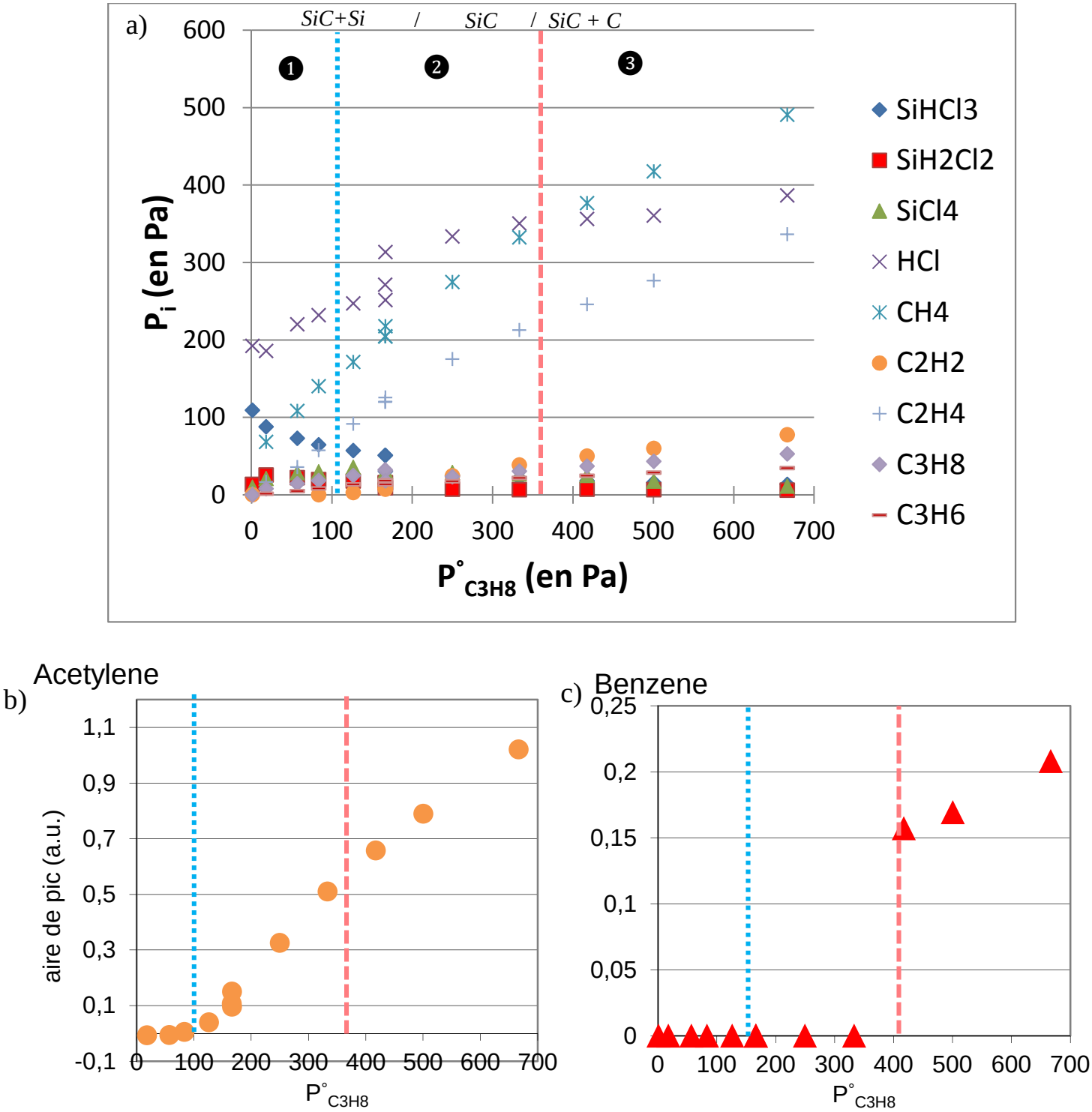


Figure IV.11– Evolution des pressions partielles en sortie de réacteur en fonction de la pression partielle initiale de C_3H_8 à T=970°C et P≈2kPa. Les pressions partielles initiales de $SiHCl_3$ et H_2 sont constantes au cours de l'essai. Les conditions étudiées sont détaillées à la figure III.23. Dans le diagramme ternaire présenté en figure IV.10, cette expérience est représentée par la droite ②. Les domaines ❶,❷ et ❸ correspondent aux trois domaines associés à des ordres partiels, respectivement positif, nul et négatif, décrits à la figure III.19.

L'ajout de C_3H_8 dans la phase gazeuse entraine une augmentation attendue mais non proportionnelle de la quantité de produits carbonés en sortie de réacteur. Pour les espèces chlorosiliciées, les évolutions sont délicates à interpréter. L'augmentation de pression partielle de

propane dans le mélange initial influence l'évolution des espèces chlorosiliciées, notamment $SiHCl_3$.
Nous allons étudier les variations de pression partielles des différentes espèces suivant les trois domaines cinétiques décrits dans l'étude des ordres partiels vis-à-vis de C_3H_8 (figure III.19).
Dans le domaine ❶ (n=4), les pressions partielles de méthane, de propène et d'éthylène augmentent fortement avec P°_{C3H8}. L'augmentation de P°_{C3H8} accentue visiblement la décomposition de $SiHCl_3$ puisque la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ est constante au cours de cette étude. L'évolution des quantités de SiH_2Cl_2 et de $SiCl_4$ se décompose en deux parties : d'abord, une augmentation de pression partielle de ces deux espèces (la meme observation avait déjà été faite lors de la comparaison des mélanges $SiHCl_3/H_2$ et $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$) ; puis ces quantités diminuent lorsque P°_{C3H8} continue d'augmenter.
La détection d'acétylène en sortie de réacteur coïncide avec l'entrée dans le domaine ❷ (n≈0). Les pressions partielles de méthane, propène et éthylène poursuivent leur augmentation avec P°_{C3H8}tout comme P°_{HCl}, tandis que les pressions partielles de $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 et $SiCl_4$ continuent à diminuer.
Le domaine ❸ (n= -0,5) est avant tout marqué par la détection de benzène ainsi que par l'absence presque totale d'espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur. Les fortes pressions partielles initiales de propane permettent d'observer une quantité résiduelle de propane en sortie de réacteur. L'augmentation des pressions partielles de méthane, propène et éthylène se poursuit de façon modérée. La pression partielle de HCl continue d'augmenter.

Comme déjà identifié lors de l'étude de l'influence de la température (figure IV.1), il apparait de façon évidente que **l'apparition et la disparition de certaines espèces carbonées marque des changements de domaine cinétique.**

Influence de P°_{SiHCl3}

Intéressons-nous maintenant à l'influence de l'augmentation de P°_{SiHCl3}sur l'évolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur. Les résultats sont présentés à la figure IV.12. Cette étude a été réalisée dans des conditions similaires à celles décrites lors de l'étude cinétique à la figure III.16 à T=970°C.

Globalement, les pressions partielles des espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur augmentent avec P°_{SiHCl3}. Les évolutions des espèces carbonées sont plus variées : les quantités de propane et méthane varient faiblement alors que les quantités de propène, éthylène et acétylène varient fortement. Enfin, l'évolution de la concentration de HCl en fonction de P°_{SiHCl3} suit une évolution logarithmique distincte de toutes les autres.

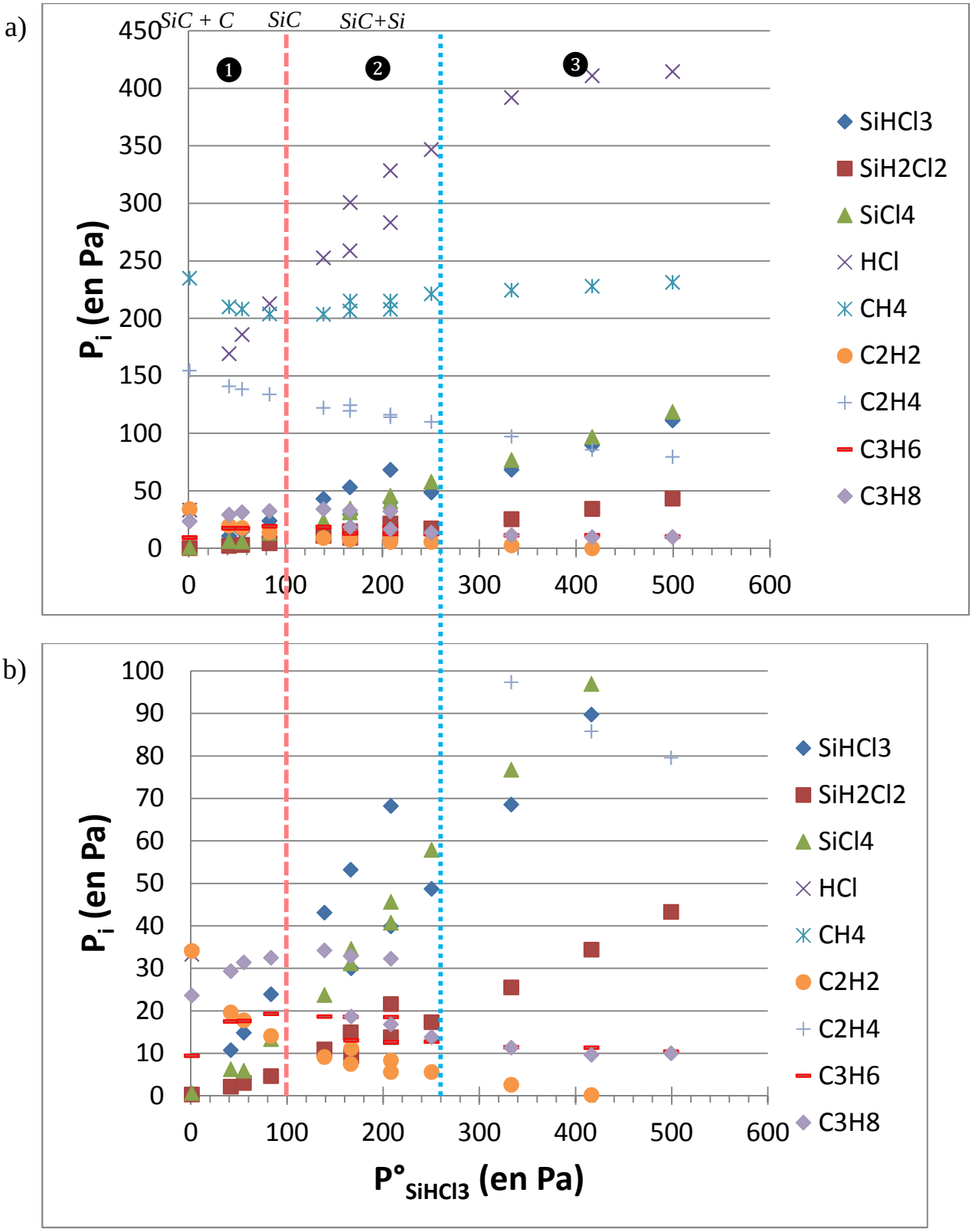


Figure IV.12 – Evolution des pressions partielles en sortie de réacteur en fonction de la pression partielle initiale de SiHCl3 à T=970°C et P≈2kPa. Les pressions partielles initiales de C_3H_8 et H_2 sont constantes au cours de l'essai. Les conditions étudiées sont détaillées à la figure III.16. Dans le diagramme ternaire présenté en figure IV.10, cette expérience est représentée par la droite ①. a) toutes les espèces ; b) zoom sur les faibles pressions partielles.

Nous pouvons là encore discuter de l'évolution des pressions partielles en sortie de réacteur des différents domaines cinétiques (figure III.16).
Dans le domaine ❶, la pression partielle de propane augmente légèrement avec l'introduction de $SiHCl_3$. Un effet similaire a été observé lors de l'étude comparative en fonction de la température des mélanges C_3H_8/H_2 et $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ (résultats non présentés dans ce mémoire). En parallèle, une légère diminution de la formation de CH_4 est observable ainsi qu'une diminution des pressions partielles d'éthylène et d'acétylène. On constate au contraire une augmentation de la concentration de propène. Les quantités de SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$ et $SiCl_4$ retrouvées en sortie de réacteur sont presque nulles. Le benzène n'est pas détecté dans ce domaine, certainement à cause de la faible pression partielle initiale de propane, comme cela a déjà été souligné.
Le domaine ❷ montre une stabilisation des pressions partielles d'hydrocarbures à l'exception de de l'éthylène et de l'acétylène, qui diminuent encore. SiH_2Cl_2 et $SiCl_4$ commencent à apparaitre en sortie de réacteur, tout comme $SiHCl_3$.
Dans le domaine ❸, les pressions partielles de propane, de propène et d'éthylène diminuent et l'acétylène a presque totalement disparu. Les pressions partielles d'espèces chlorosiliciées poursuivent leur augmentation. Le passage du domaine ❷ à ❸ ne montre l'apparition d'aucune nouvelle espèce. Au contraire, l'évolution de la composition de la phase gazeuse dans le régime ❸ semble être un simple prolongement de celle entamée dans le domaine cinétique ❷. Ce résultat peut être associé à la faible valeur de l'ordre partiel vis-à-vis de $SiHCl_3$ observé dans ce régime de même qu'à l'évolution de la composition du dépôt. Pour rappel, le domaine ❸ a été associé à un dépôt d'autant plus riche en silicium libre que P°_{SiHCl3} est élevée, l'excès de silicium libre apparaissent dès la transition entre le domaine ❶ et ❷. L'ordre partiel négatif du domaine ❸ est probablement à relier d'une part à l'excès de silicium dans le dépôt et d'autre part aux fortes pressions partielles de HCl observées en IR, dont l'effet inhibiteur sur la cinétique de dépôt a été clairement mis en évidence (figure III.23).

Comme dans l'étude de l'influence de P°_{C3H8}, le passage d'un dépôt de SiC pur à un excès de silicium est marqué par la disparition de l'acétylène et la diminution de la concentration en propène. L'excès de carbone dans le dépôt coïncide également avec la quasi-totale disparition des espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur, sans qu'il y ait toutefois apparition de benzène.

Influence des rapports α et γ

Dans l'étude suivante portant sur le taux de dilution des précurseurs dans le dihydrogène (figure IV.13), les pressions partielles de $SiHCl_3$ et C_3H_8 ne sont pas constantes au cours de l'expérience ce qui nous empêche de la comparer directement à l'expérience de cinétique lors de la détermination de l'ordre partiel vis-à-vis de H_2 (figure III.21). En effet, la pression totale reste à présent fixée à 2kPa et le changement de la pression partielle initiale de H_2 est compensé par le changement des pressions partielles initiales de C_3H_8 et $SiHCl_3$, le rapport C/Si_{gaz} restant égal à 3 au cours de cette étude. C'est l'influence de la dilution des précurseurs dans H_2 sur la composition de la phase gazeuse qui est ici étudiée, ce qui revient à faire varier les rapports α et γ de 1,5 à 20,ces rapports étant égaux entre eux.
La figure IV.13 présente les évolutions des aires sous pics en fonction de $P^{\circ}_{SiHCl3}= P^{\circ}_{C3H8}$ sur l'abscisse supérieure et en fonction de P°_{H2} sur l'abscisse inférieure.

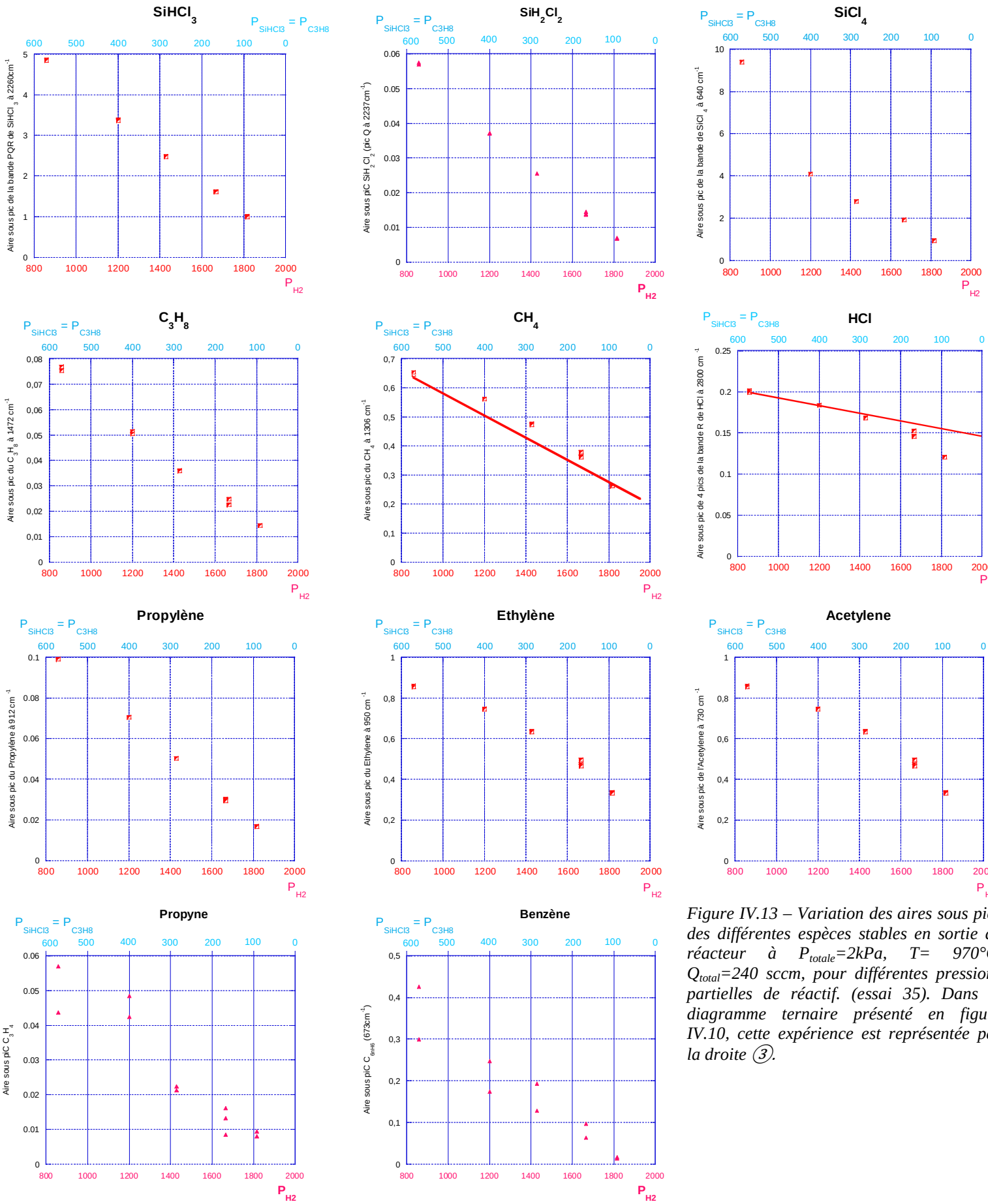


Figure IV.13 – Variation des aires sous pi des différentes espèces stables en sortie réacteur à P_{totale}=2kPa, T= 970° Q_{total}=240 sccm, pour différentes pressio partielles de réactif. (essai 35). Dans diagramme ternaire présenté en figu IV.10, cette expérience est représentée p la droite ③.

Les réactions homogènes de décomposition de $SiHCl_3$, comme celles de ses sous-espèces chlorosiliciées ne sont pas influencées par les fortes pressions partielles de H_2. Seule la quantité de HCl est affectée : avec l'augmentation de P°_{H2}, la quantité de HCl chute plus rapidement que la diminution de P°_{SiHCl3}.
La quantité de C_3H_8 retrouvé en sortie de réacteur est proportionnelle à P°_{C3H8}, indiquant que les réactions primaires de décomposition du propane sont indépendantes de P°_{H2}. C'est également le cas pour l'évolution des pressions partielles de propyne, benzène et propène. En revanche, l'augmentation de la dilution dans H_2 semble avoir un effet inhibiteur sur la formation de méthane, de l'éthylène et de l'acétylène. Cet effet est uniquement lié à la dilution dans H_2 et non à l'influence de $SiHCl_3$, car la même expérience a été réalisée à partir du mélange C_3H_8/H_2 (résultats non présentés dans ce mémoire) et a montré exactement la même évolution avec des quantités identiques d'espèces carbonées retrouvées en sortie de réacteur.

Influence de P°_{HCl}

L'évolution des pressions partielles en sortie de réacteur a également été étudiée en fonction de la pression partielle initiale de HCl (figure IV.14). Deux températures de substrat choisies au sein des régimes RCC2 et RTM+RCC3 ont été étudiées. Ces conditions sont identiques à celles appliquées dans l'étude de cinétique présentées en figure III.23.
Comme attendu, la pression partielle de HCl mesurée en sortie augmente avec P°_{HCl}. A 900°C, la variation de la pression partielle de HCl en sortie a la même amplitude que celle de P°_{HCl} dans le mélange initial (variation de 60Pa en sortie pour une augmentation de 80Pa dans le mélange initial). A 970°C, la variation de pression partielle est largement inférieure à celle de P°_{HCl} dans le mélange initial (variation de 50Pa en sortie pour une augmentation de 150Pa dans le mélange initial). Dans les deux cas, l'augmentation de P°_{HCl} n'influence que légèrement l'évolution des autres espèces : seules une légère diminution de la pression partielle de C_3H_8 et une légère augmentation de la pression partielle de CH_4 apparaissent.

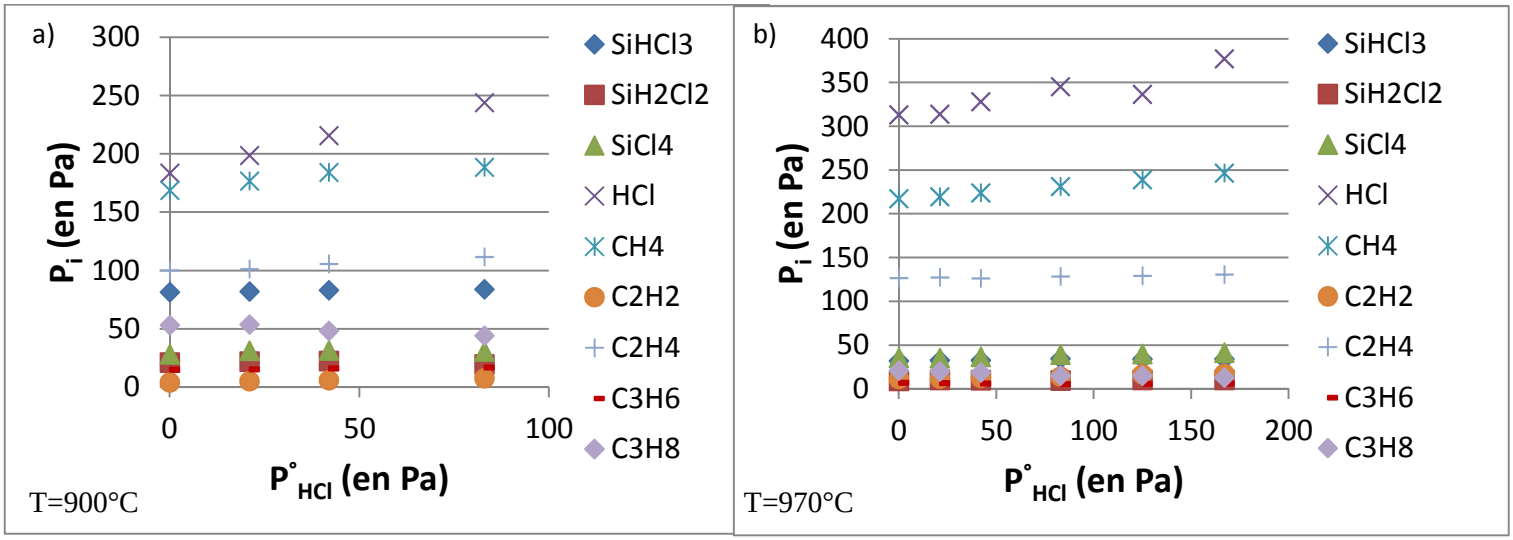


Figure IV.14 – Evolution des pressions partielles en sortie de réacteur en fonction de la pression partielle initiale de HCl à P≈2kPa a) à T=900°C b)T=970°C. Les pressions partielles initiales de C_3H_8 et H_2 sont constantes au cours de l'essai(P°_{C3H8}= P°_{SiHCl3}=167kPa et P°_{H2}=1667kPa). Les conditions étudiées identiques à celles étudiées en cinétique à la figure III.23.

Rappelons que l'étude de cinétique a montré l'effet inhibiteur de HCl sur la vitesse de dépôt. Celui-ci s'explique par l'adsorption de chlore sur les sites réactionnels siliciés, qui limite la croissance de SiC ou de Si. L'effet inhibiteur de HCl est plus fort à 900°C qu'à 970°C puisqu'il faut atteindre de plus haute valeur de P°_{HCl} à 970°C pour détecter une diminution de la vitesse de dépôt). L'influence de HCl est peut-être moins marquée à 970°C qu'à 900°C car l'énergie thermique fournie est suffisante pour désorber les espèces chlorées et libérer les sites réactionnels siliciés [Loumagne 1995 A].
La consommation de HCl plus importante à 970°C pourrait s'expliquer par la formation en phase homogène et la condensation dans les zones froides d'espèces chlorées lourdes issues de la recombinaison de radicaux siliciés formés à haute température (par exemple $SiCl_2$). Cette hypothèse sera considérée plus en détails dans le chapitre VI avec des mesures de prises de masse de résidus solides déposés dans les zones froides du réacteur.

Influence du débit total

Un des effets attendus du changement de débit total sur la phase gazeuse est une modification du temps de séjour des espèces dans la zone chaude réactionnelle. Il peut en découler une évolution de la concentration en précurseurs effectifs de dépôt susceptible d'occasionner des changements de cinétique et de composition du dépôt. Les compositions initiales étudiées sont représentées dans un diagramme ternaire en figure IV.15.

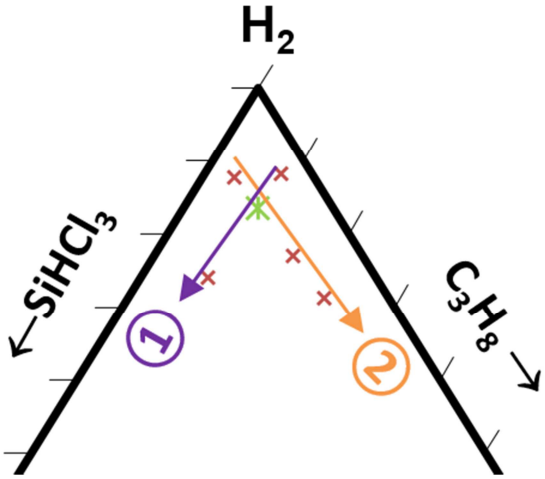


Figure IV.15 – Représentation dans un diagramme ternaire des différentes compositions de phase gazeuse étudiées en fonction du débit total à T=970°C.

Les pressions partielles initiales de $SiHCl_3$ et C_3H_8 calculées ($P_i=Q_i/Q_{total}*P_{totale}$) et mesurées par IRTF à T=20°C sont regroupées dans le tableau IV.3. On observe un écart inférieur à 5% entre les deux valeurs.

Tableau IV.1 – P°_{SiHCl3} et P°_{C3H8} dans le mélange injecté durant les campagnes d'expérience 1 et 2

	P°_{SiHCl3}		P°_{C3H8}	
	Mesurée	Calculée	Mesurée	Calculée
α=30 γ=10	71	58	183	177
α=10 γ=10	185	167	156	167
α=4 γ=10	374	370	150	148

1

	P°_{SiHCl3}		P°_{C3H8}	
	Mesurée	Calculée	Mesurée	Calculée
α=10 γ=25	189	175	69	70
α=10 γ=5	167	153	311	307
α=10 γ=3,3	157	142	434	428

②

Les analyses de la phase gazeuse, associées aux mesures de vitesse de dépôt (figure III.27) sont présentées en figure IV.16. Rappelons qu'à T=970°C et P_{totale}=2kPa, un changement de débit total de 80 à 800 sccm se traduit par un changement de temps de séjour de 0,05 à 0,5s. En termes de cinétique, les vitesses de dépôt augmentent avec Q_{total} conformément à un régime limité par les transferts de masse, puis se stabilisent pour les débits plus élevés traduisant un régime limité par les réactions chimiques. Les frontières de régime de dépôt précédemment identifiées sont représentées sur la figure IV.16 par des verticales, les parties de graphique marquées par « ? » correspondant à une diminution des vitesses de dépôt avec Q_{total}.

Naturellement, les pressions partielles mesurées en sortie de réacteur changent selon les différentes compositions initiales de mélange. En revanche, l'évolution des concentrations en fonction du débit total est relativement faible, compte tenu des variations importantes de la vitesse de dépôt. C'est le cas particulièrement pour les compositions les plus riches en carbone (C/Si_{gaz} >6).

Décrivons brièvement l'évolution des différentes espèces en fonction du débit total et du ratio C/Si_{gaz}.
Aux faibles ratios C/Si_{gaz}, l'évolution des espèces carbonées est peu visible. La concentration en CH_4 diminue légèrement, celle en C_2H_4 augmente très légèrement, C_2H_2 est à peine détectable tandis que la quantité de C_3H_8 augmente de façon importante avec le débit total. L'évolution est bien plus marquée pour les espèces chlorées. Les quantités de HCl et $SiCl_4$ diminuent alors que celles de SiH_2Cl_2 et $SiHCl_3$ augmentent. L'augmentation des ratios C/Si_{gaz} (de 6 à 9) montre une évolution des espèces carbonées plus conséquente, caractérisée par la présence d'acétylène en quantité significative. L'augmentation du débit total provoque une diminution de la quantité de CH_4 et de C_2H_2, une très légère augmentation de C_2H_4 suivie d'une très légère diminution et enfin une augmentation des quantités de C_3H_8 et de C_3H_6.
Ces évolutions sont très similaires à celles identifiées lors l'étude de composition de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour (figure IV.9). Ainsi, l'évolution de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour ne semble que peu dépendante du rapport C/Si_{gaz}, ce qui renforce l'hypothèse de faibles interactions en phase homogène entre les espèces chlorosiliciées et carbonées. Les quantités de SiH_2Cl_2 et C_3H_6 augmentent avec Q_{total}, ce qui montre que ces deux espèces sont formées lors des premiers instants de décomposition des précurseurs et ne sont pas stables à 970°C. Au contraire, les espèces telles que $SiCl_4$, CH_4 et C_2H_2 requièrent des temps de séjour plus importants pour apparaitre en quantités significatives. L'augmentation de leur concentration avec le temps de séjour montre également la stabilité de ces espèces à cette température. C_2H_4 semble avoir un comportement intermédiaire entre ces deux catégories d'espèce.
HCl semble directement lié à la consommation de $SiHCl_3$ avec une formation inversement proportionnelle à la quantité de $SiHCl_3$ détectée en sortie de réacteur.

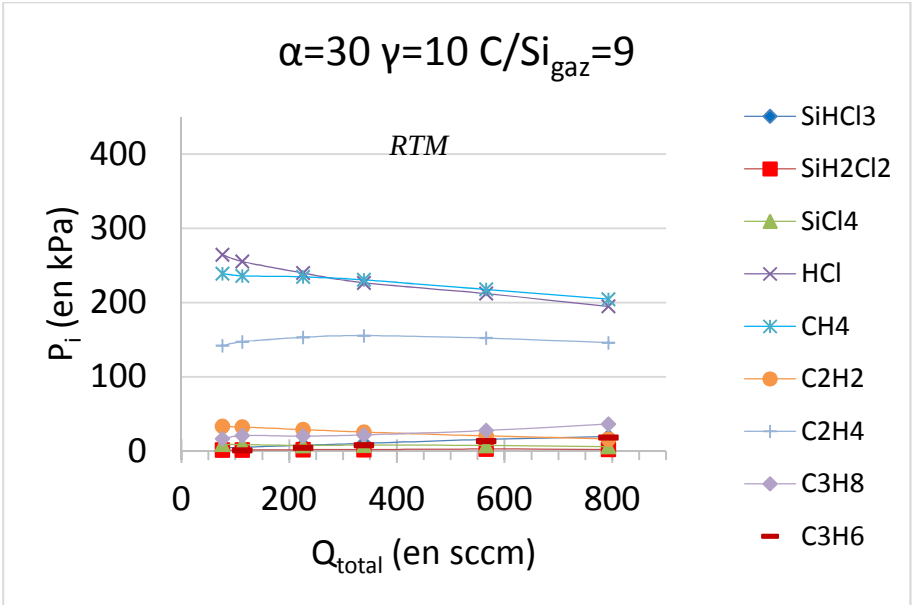
Comparons maintenant ces résultats à ceux de cinétique (figure III.27). Une première observation peut être faite en fonction du ratio C/Si_{gaz} et de la nature du régime de dépôt rencontré.

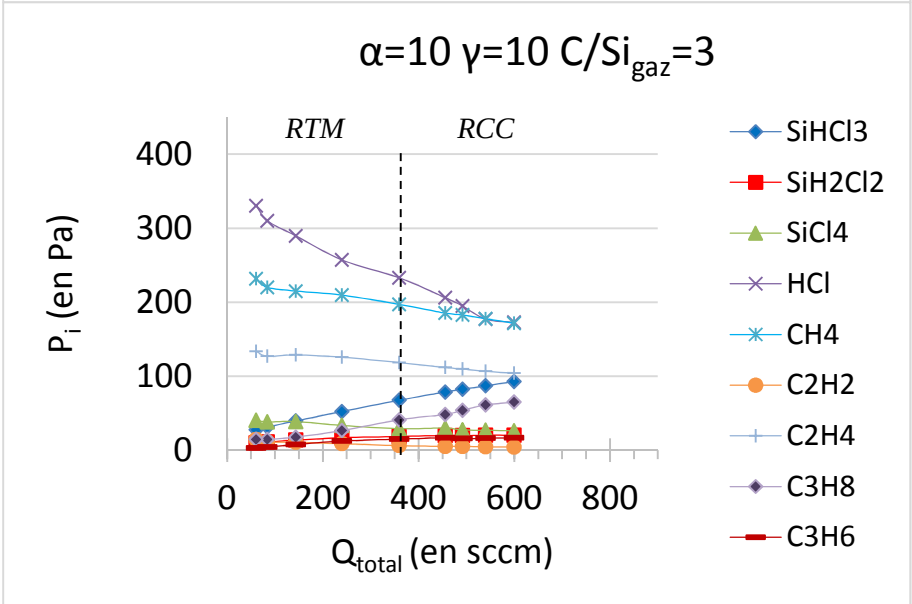
Les ratios C/Si =9 conduisent à des variations importantes de vitesse avec Q_{total} (régime de dépôt RTM) alors que la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur est très stable. Celle-ci est caractérisée par une quasi absence d'espèces chlorosiliciées et une pression partielle relativement importante de C_2H_2. Au contraire dans le régime RCC où les évolutions de cinétique de dépôt sont stables, la composition de la phase gazeuse évolue fortement. **La gamme de Q_{total} dans laquelle les vitesses de dépôt sont limitées par les transferts de masse s'étend avec l'augmentation du rapport C/Si_{gaz}. Le déficit en espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur observé dans les conditions du régime RTM semble confirmer le fait que la limitation de la vitesse de dépôt de SiC soit imposée par l'apport d'espèces siliciées.**

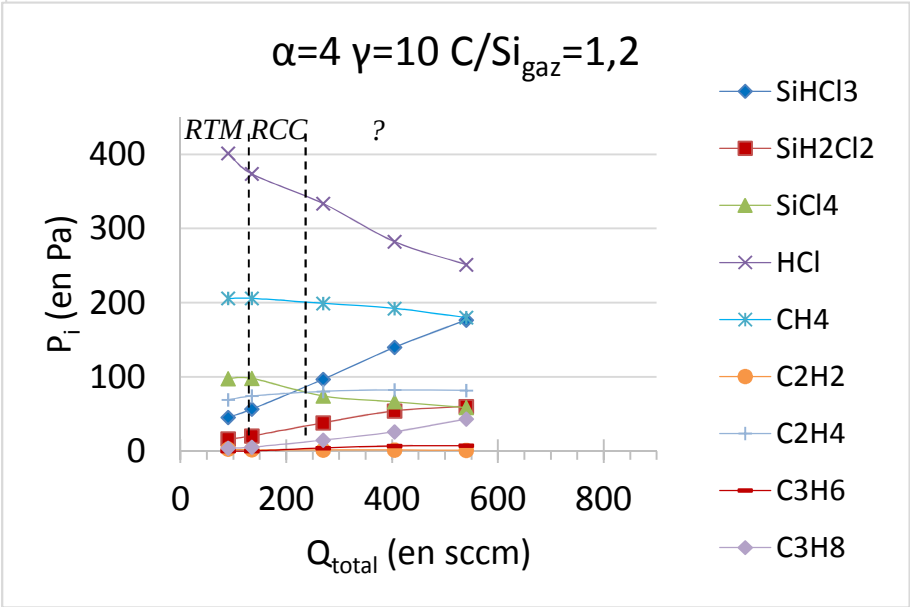
Au plus faible ratio C/Si_{gaz} étudié (1,2), une diminution des vitesses de dépôt est enregistrée avec l'augmentation de Q_{total} au-delà de l'apparition du régime RCC. Parallèlement, l'excès de silicium présent dans le dépôt augmente avec le débit total. Comme dans le régime RCC, ce régime de dépôt particulier correspond à de fortes évolutions de composition de phase gazeuse, avec notamment des pressions partielles résiduelles de $SiHCl_3$ et C_3H_8 élevées et une absence de C_2H_2. Comme il a été dit plus tôt, la diminution de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de débit total est associée à une décomposition des précurseurs initiaux plus faible, due à la diminution du temps de séjour des précurseurs initiaux dans la zone chaude.

Nous avons montré précédemment dans l'étude de l'influence de P°_{SiHCl3} (figure IV.12) que la diminution du rapport C/Si_{gaz} se traduisait par un changement de composition du dépôt de la stœchiométrie vers un excès de silicium et par des changements de composition de gaz en sortie du réacteur avec une augmentation importante de la pression partielle de $SiHCl_3$ résiduel et une forte diminution de la quantité de C_2H_2. Les observations sont similaires dans le cas de l'étude vis-à-vis de P°_{C3H8} (figure IV.11) lors de la diminution du rapport C/Si_{gaz}.

Les résultats obtenus lors de l'augmentation du débit total (figure IV.16) et de la réduction du rapport C/Si_{gaz} (figures IV.11 et IV.12) montrent qu'un faible état d'avancement de décomposition de la phase gazeuse peut être relié à l'excès de silicium dans le dépôt. L'excès de silicium pourrait s'expliquer en partie par un déficit en précurseurs effectifs de carbone qui se traduirait par l'absence de C_2H_2. Il est également possible d'envisager un changement de précurseurs effectifs de Si tel que le passage de $SiCl_3$ à $SiCl_2$ par exemple.





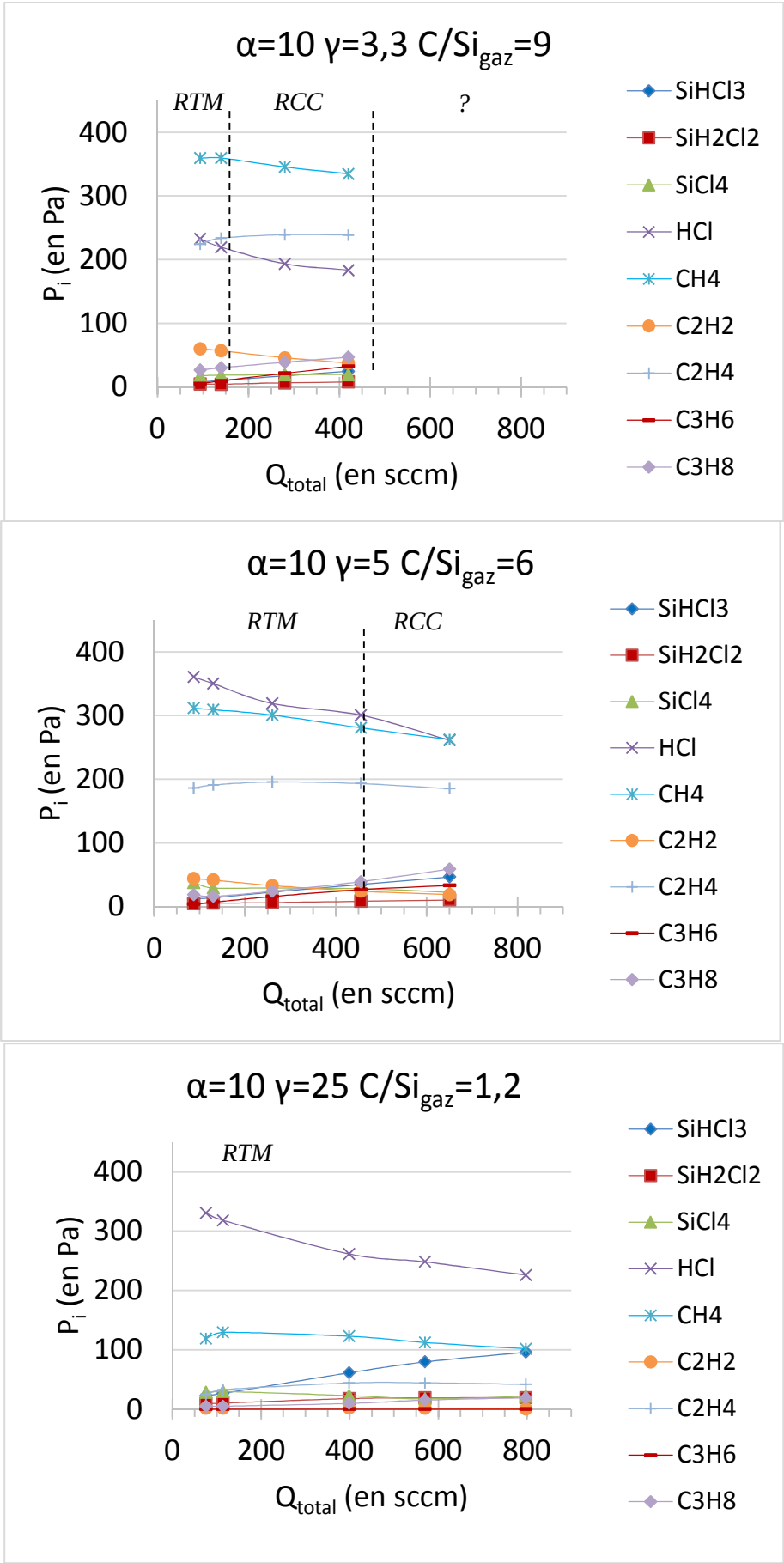


①

P°_{C3H8} =

P°_{SiHCl3} ↗

C/Si_{gaz} ↘



②

P°_{C3H8} ↘

P°_{SiHCl3} =

C/Si_{gaz} ↗

Figure IV.16 – Evolution de la composition de la phase gazeuse en fonction de Q_{total} pour différentes compositions initiales de la phase gazeuse à T=970°C et P_{totale}=2kPa. Conditions identiques à la figure III.27

Influence de la température

Cette partie est consacrée à l'influence de la température sur la composition de la phase gazeuse, pour différents systèmes annexes tels $SiHCl_3/H_2$, C_3H_8/H_2, $SiHCl_3/C_3H_8/H_2/HCl$ puis pour revenir sur le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ avec différents rapports C/Si_{gaz}.

Des études préliminaires ont été réalisées sur le système $SiHCl_3/H_2$. L'évolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur pour un mélange $SiHCl_3/H_2$ (α=10) est présentée à la figure IV.17. Par rapport à la composition de référence C/Si_{gaz}=3, cette condition correspond à un ratio C/Si_{gaz} nul.

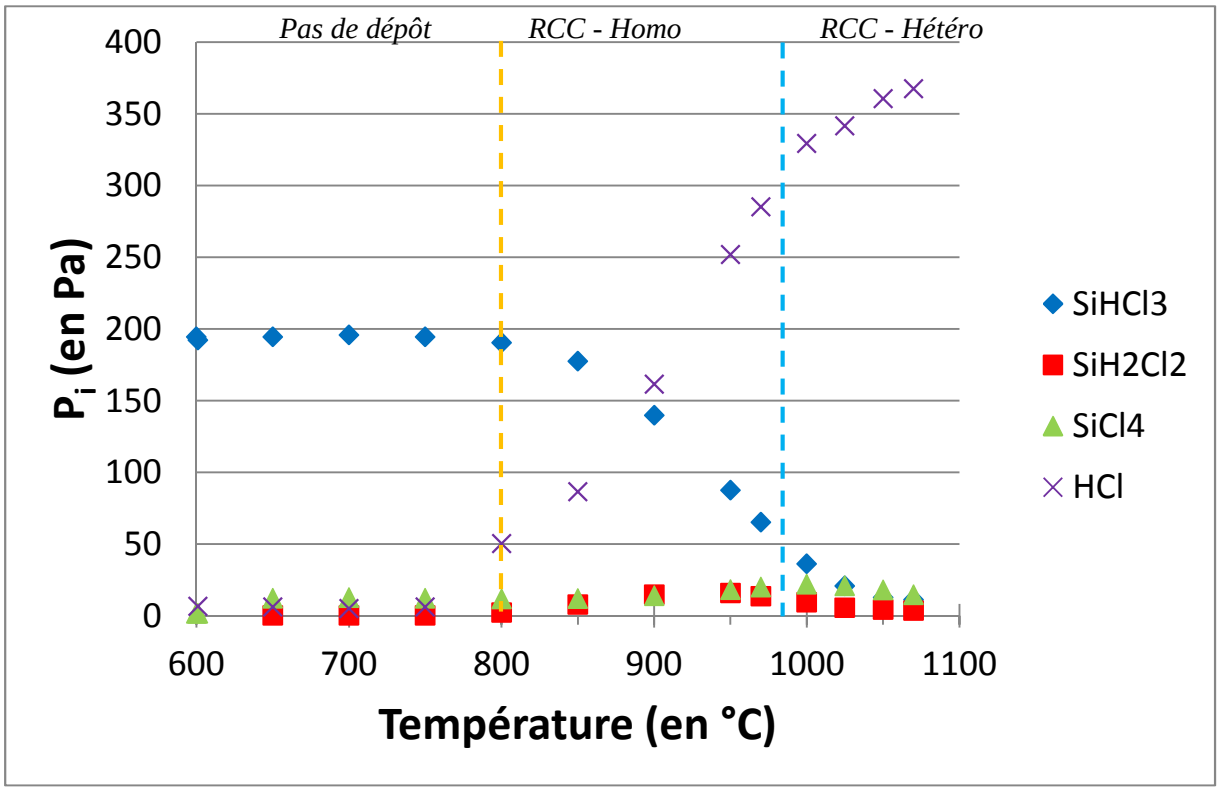


Figure IV.17 – Évolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction de la température pour un mélange $SiHCl_3/H_2$ à α=10, Q_{total}=220sccm et P_{totale}=2kPa . Conditions identiques à l'essai de cinétique en figure III.34 (Essai 73).

La température de 800°C où apparait un dépôt, coïncide avec le début de la décomposition de $SiHCl_3$ et entraine la formation de HCl, SiH_2Cl_2 et $SiCl_4$. Dans ce domaine de température où la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques (figure III.34), le faible taux de décomposition de $SiHCl_3$ suggère que le **régime RCC 1 est limité par les réactions homogènes. On nommera ce régime RCC-Homo.** Parallèlement, les pressions partielles de SiH_2Cl_2 et $SiCl_4$ augmentent progressivement avant de se stabiliser. L'entrée dans le régime de dépôt suivant, de type RCC également, est marquée par la diminution de la pression partielle de SiH_2Cl_2. L'évolution de la concentration de HCl semble traduire un changement de mécanisme avec une augmentation plus limitée de sa pression partielle avec la température. Dans ce régime RCC 2, le précurseur initial $SiHCl_3$ est fortement décomposé. Seul $SiCl_4$ semble subsister à haute

température mais sa pression partielle diminue au-delà de 1000°C. Dans ces conditions de forte décomposition du précurseur initial, l'origine de la limitation cinétique du régime **RCC 2 semble plutôt liée aux réactions hétérogènes. On nommera ce régime RCC-Hétéro.**
La comparaison de la figure IV.1 (système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$) avec la figure IV.17 (système $SiHCl_3/ H_2$) montre que la température de transition du régime RCC2 vers RCC3+RTM (≈950°C) observée pour le premier système est très proche de celle observée pour le second système, du régime RCC-Homo. vers RCC-Hétéro. (≈970°C). Ainsi, même si l'influence de l'état d'avancement du système chlorosilicié est moins visible que celle du système carboné, l'apparition du régime RCC3+RTM n'est certainement pas due uniquement à l'évolution de la phase gazeuse carbonée de la phase gazeuse, mais aussi à celle des espèces chlorosiliciées.
Des expériences supplémentaires ont été réalisées à partir du système $SiHCl_3/H_2$ en fonction de la température, pour différents rapports α variant entre 1 et 21 (résultats non présentés dans ce mémoire). La diminution de α se traduit par un décalage vers les basses températures de la décomposition de $SiHCl_3$ et du maximum de concentration de SiH_2Cl_2. Quantitativement, la diminution du rapport α, qui se traduit par une augmentation de la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ d'un facteur 11 se traduit par une forte augmentation de la quantité de $SiCl_4$ (de près de 30 fois) mais seulement par une très légère augmentation de HCl (2 fois) et de SiH_2Cl_2 (3 fois).

Une étude de l'influence de la température a également été réalisée avec le mélange C_3H_8/H_2. (résultats non présentés dans ce mémoire). La comparaison avec le système chimique $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ montre qu'à une même température, la décomposition de C_3H_8 dans le mélange C_3H_8/H_2 semble plus avancée que dans le mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$. Il est à préciser qu'un tel effet n'a pas été observé avec $SiHCl_3$ dans le mélange $SiHCl_3/H_2$.
Même si de légères différences de cinétique de décomposition ont pu être observées, la comparaison des spectres IR obtenus à partir des mélanges $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, $SiHCl_3/H_2$ ou C_3H_8/H_2 n'a pas permis de mettre en évidence la formation d'espèces contenant des liaisons Si-C ou C-Cl. **L'évolution des espèces chlorosiliciées et carbonées peut donc être considérée comme indépendante, les deux systèmes chimiques évoluant séparément en phase homogène.**
Classiquement, dans les études de cinétique en phase homogène réalisées à basse pression, il est possible de caractériser des réactions homogènes dépendantes de la pression totale. Les réactions sensibles à la pression totale sont essentiellement de type unimoléculaire. L'effet de la pression totale est assimilable à la quantité d'énergie transférée par collision entre les réactants et les molécules de gaz environnantes. Généralement, les molécules polyatomiques transfèrent plus d'énergie que les gaz monoatomiques et les collisions entre molécules polyatomiques identiques induisent des transferts d'énergie très élevés [Teyssandier 2004].
Une augmentation de la pression partielle de réactif à pression totale constante entraîne un remplacement des molécules de H_2 par les molécules de réactif. Les cinétiques de décomposition sont alors accélérées par des chocs rendus plus efficaces. D'après l'explication précédente, l'apport d'une nouvelle espèce gazeuse polyatomique telle que $SiHCl_3$ devrait accélérer les cinétiques de décomposition de C_3H_8. Or c'est le contraire qui est observé. Il faut donc chercher du côté des interactions chimiques ou des effets thermiques pour essayer d'expliquer cette diminution de l'avancement des réactions. Les études de la composition de la phase gazeuse en fonction de P°_{HCl} (figure III.23) n'ont pas montré d'effet notable sur l'évolution des espèces carbonées. Des essais supplémentaires sur le mélange C_3H_8/H_2 ont été effectués à P_{totale} et température constante en injectant une quantité de plus en plus importante de HCl dans la phase gazeuse (de 0 à 100 sccm) : ils ont confirmé l'absence d'interaction entre espèces chlorées et hydrocarbures à ces températures.

Considérons maintenant l'hypothèse d'un effet purement thermique. L'apport de $SiHCl_3$ pourrait modifier la conductivité thermique globale du gaz, sans que nous soyons en mesure de la détecter directement. En effet, ce sont les températures du suscepteur et du substrat placé en zone chaude (via les profils thermiques) qui sont contrôlées et non la température réelle des gaz. Les rapports élevés de dilution de $SiHCl_3$ dans H_2 nous amènent à penser que la conductivité du mélange doit être proche de la conductivité (élevée) de H_2. L'effet thermique devrait donc être mineur.
Il reste à envisager l'hypothèse d'un effet thermochimique. L'énergie de décomposition de $SiHCl_3$ étant relativement élevée (entre 50 et 100 kcal/mol [Ge 2007]), son caractère fortement endothermique pourrait faire chuter la température des gaz. Il est peu probable que ce phénomène puisse expliquer un décalage en température de plus de 50°C, alors que la quantité de $SiHCl_3$ en phase gazeuse est relativement faible.

Passons à présent à l'étude de l'influence de la température sur le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2/HCl$. L'évolution des pressions partielles mesurées en sortie de réacteur à partir d'un mélange de composition de référence additionné d'une faible quantité de HCl (figure IV.18) a été caractérisée dans les mêmes conditions que durant l'étude cinétique présentée en figure III.31.

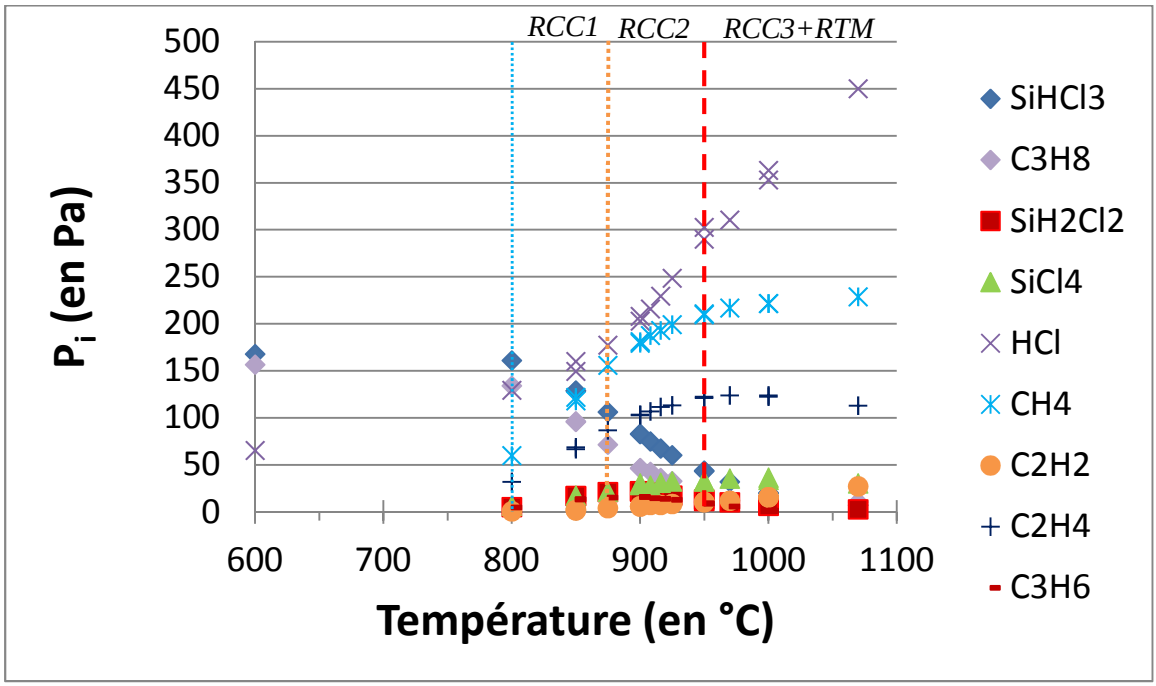


Figure IV.18– Évolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction de la température pour un mélange initialα=10 γ=10 additionné de 5sccm de HCl (P°_{HCl} (initiale)≈40Pa) Q_{total}=245 sccm et P_{totale}=2kPa.Les conditions étudiées sont identiques à celles étudiées en cinétique à la figure III.31.

A haute température, un écart de 40Pa sur P°_{HCl} est observé entre le mélange avec et sans ajout de HCl qui correspond exactement à la pression partielle ajoutée initialement au mélange.

En dehors de la quantité de HCl, les évolutions de pression partielle en sortie de réacteur avec ajout de HCl sont très similaires à celles obtenues sans ajout de HCl (figure IV.1). La discussion suivante vise à expliquer la disparition de l'effet d'hystérésis sur la courbe de cinétique de dépôt lors de l'ajout de HCl dans le mélange initial (figure III.31). Cela a permis de positionner plus précisément les frontières entre les différents régimes cinétiques. Même si les évolutions sont

similaires dans les deux cas, la concomitance des changements de régime cinétique et de composition de la phase gazeuse peut à présent être analysée. L'entrée dans le régime cinétique RCC1 est marquée par la décomposition des précurseurs initiaux et l'apparition de nouvelles espèces telles que SiH_2Cl_2, $SiCl_4$ et C_3H_6. Dans ce régime, les précurseurs initiaux ne sont que partiellement décomposés (<50%). Dans le régime RCC2, la décomposition des précurseurs initiaux est plus avancée (entre 50 et 90%). **L'entrée dans ce régime RCC2 coïncide là encore avec l'apparition de C_2H_2.** La quantité de SiH_2Cl_2 passe par un maximum au sein de ce régime. A la différence du système sans HCl, le maximum de la pression partielle de C_3H_6 apparait dans ce régime. Les quantités d'espèces thermodynamiquement stables en phase gazeuse à haute température, telles que $SiCl_4$, C_2H_2, C_2H_4 et CH_4, augmentent fortement au sein de ce régime. L'entrée dans le **régime RTM+RCC3 est à présent marquée par des changements de comportement simultanés, c.-à-d. un changement de pente dans l'évolution de la pression partielle de CH_4 en fonction de la température, une stabilisation de celles de C_2H_4 et de $SiCl_4$.** La décomposition de C_3H_8 est complète et il reste environ 10% de la quantité initiale de $SiHCl_3$. A plus haute température, les pressions partielles de C_2H_4 et de $SiCl_4$ diminuent alors que celles d'HCl, de CH_4 et de C_2H_2 continuent d'augmenter.
A nouveau, cette expérience met en exergue la simultanéité des changements de régime de dépôt avec des variations de pressions partielles d'espèces carbonées en sortie de réacteur.

Revenons à présent au système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$. Deux nouvelles compositions de mélange gazeux, qui se traduisent par des rapports C/Si_{gaz} différents, sont étudiées en fonction de la température. Ces compositions sont représentées dans un diagramme ternaire en figure IV.19.
En comparaison avec la composition initiale de référence (C/Si_{gaz} =3), les compositions sont appauvries soit en précurseur chlorosilicié (C/Si_{gaz} =9) soit en précurseur carboné (C/Si_{gaz} = 1,5). A la différence des études de cinétique (figure III.35), aucune composition avec des valeurs de pressions partielles initiales supérieures à celles de la composition de référence (soient P°_{SiHCl3}<0,167kPa et P°_{C3H8}<0,167kPa) n'est ici étudiée.

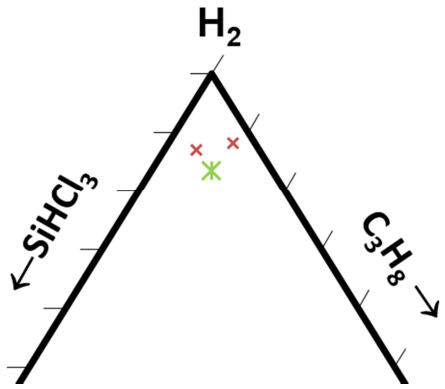


Figure IV.19 – Représentation dans un diagramme ternaire des différentes compositions de phase gazeuse étudiées en fonction de la température.

Les évolutions de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction de la température sont présentées en figure IV.20. Les différentes bornes de cinétique précisées sur chacune des figures IV.20.a et IV.20.b résultent des études de cinétique présentées en figures III.35 et III.37. En revanche, la composition α=10 C/Si_{gaz} =1,5 en figure IV.20.c n'a pas été étudiée en cinétique : les bornes des différents régimes de dépôt ne peuvent donc être positionnées précisément. Néanmoins, d'autres essais non présentés ici permettent d'estimer la frontière entre

les régimes RCC2 et RTM+RCC3. L'analyse du solide obtenu pour cette composition particulière de la phase gazeuse montre que le dépôt est stœchiométrique à partir de 1000°C. Ce résultat suggère, compte tenu de ce qui a été précédemment observé, que la transition entre le régime RCC2 et le régime RCC3+RTM intervient à cette température. En dessous de cette température, l'analyse en fonction de Q_{total} à 970°C et P=2kPa, pour une composition assez similaire (α=10 γ=25 C/Si_{gaz} =1,2 en figure III.27.a), confirme qu'à Q_{total} = 230 sccm, le régime de dépôt est en régime RCC.

Pour les trois différentes compositions, le changement de température engendre des variations de pression partielle assez similaires. Les pressions partielles d'espèces produites dépendent néanmoins de celles des réactifs introduits.
Poursuivons avec la comparaison des différentes compositions, en partant du ratio C/Si_{gaz} le plus élevé vers les C/Si_{gaz} plus faibles. Alors que la pression partielle initiale de propane est conservée, **la diminution du rapport C/Si_{gaz} de 9 à 3 semble décaler vers des températures plus élevées le début de la décomposition de C_3H_8 et par conséquent, l'apparition des autres espèces carbonées. Ce résultat pourrait expliquer le décalage en température des transitions de régime de dépôt** (figure III.35). Du fait de la diminution de la pression partielle de $SiHCl_3$, l'analyse des variations de pression partielle des espèces chlorosiliciées est plus délicate. Il apparait toutefois que l'entrée dans le régime RTM à haute température coïncide avec la disparition des espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur, ce qui suggère que la majorité des espèces (SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$ et $SiCl_4$) ont été consommées ou n'ont pas eu l'occasion de se former dans la zone chaude. Cette absence de précurseurs chlorosiliciés est unique parmi les résultats obtenus à partir des différents ratios C/Si_{gaz}. Elle est à rapprocher du fait que ce régime purement RTM n'apparait que pour cette condition et non pour les autres ratios C/Si_{gaz} étudiés. Soulignons également que la composition du solide associé révèle un large excès de carbone libre.
La diminution du rapport C/Si_{gaz} de 3 à 1,5, alors que la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ est conservée, ne semble pas, elle, provoquer de décalage en température de la décomposition ou de l'apparition des espèces chlorosiliciées. En revanche, un décalage des comportements vers les hautes températures est observé pour l'évolution des espèces carbonées (par exemple pour la formation de C_2H_4 et CH_4).
Enfin, bien que les systèmes chimiques et les matériaux élaborés soient très différents, il est possible d'extrapoler la diminution du rapport C/Si_{gaz} de 1,5 à 0 en comparant les figures IV.20.C et IV.17. Les évolutions de pression partielle de $SiHCl_3$ sont identiques, confirmant le fait que l'ajout de C_3H_8 ne perturbe pas la cinétique de décomposition de $SiHCl_3$. On observe des similitudes importantes entre les deux systèmes avec notamment le passage d'un régime RCC à un régime mixte RCC+RTM. De même, cette transition est associée à un changement de pente dans l'augmentation de la pression partielle de HCl et une diminution de la pression partielle de $SiCl_4$.

Nous avons vu que, de manière générale, les changements caractéristiques de composition de la phase gazeuse correspondent aux températures de transition entre les régimes de dépôt. Pour des ratios C/Si_{gaz} supérieurs ou égaux à 3, le changement de régime RCC2 à RTM+RCC3 est marqué par la diminution de la quantité de propène (C/Si=9 entre 875 et 900°C et C/Si=1,5 entre vers 950°C), la stabilisation de la quantité de C_2H_4 et le ralentissement de la formation de CH_4. Aux plus faibles ratios C/Si_{gaz}, le changement de pente dans l'évolution de HCl et la diminution de la pression partielle de $SiCl_4$ semblent également marquer la transition entre les deux régimes de dépôt. **Ainsi la transition du régime cinétique RCC2 au régime mixte RCC3+RTM mise en**

évidence dans le chapitre précédent se manifeste au niveau de la phase gazeuse par des changements de pressions partielles des espèces carbonées et/ou chlorosiliciées suivant le ratio C/Si_{gaz}. Enfin l'établissement d'un régime purement RTM n'est observé qu'à des ratios C/Si_{gaz} >6 et se caractérise par l'absence d'espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur.

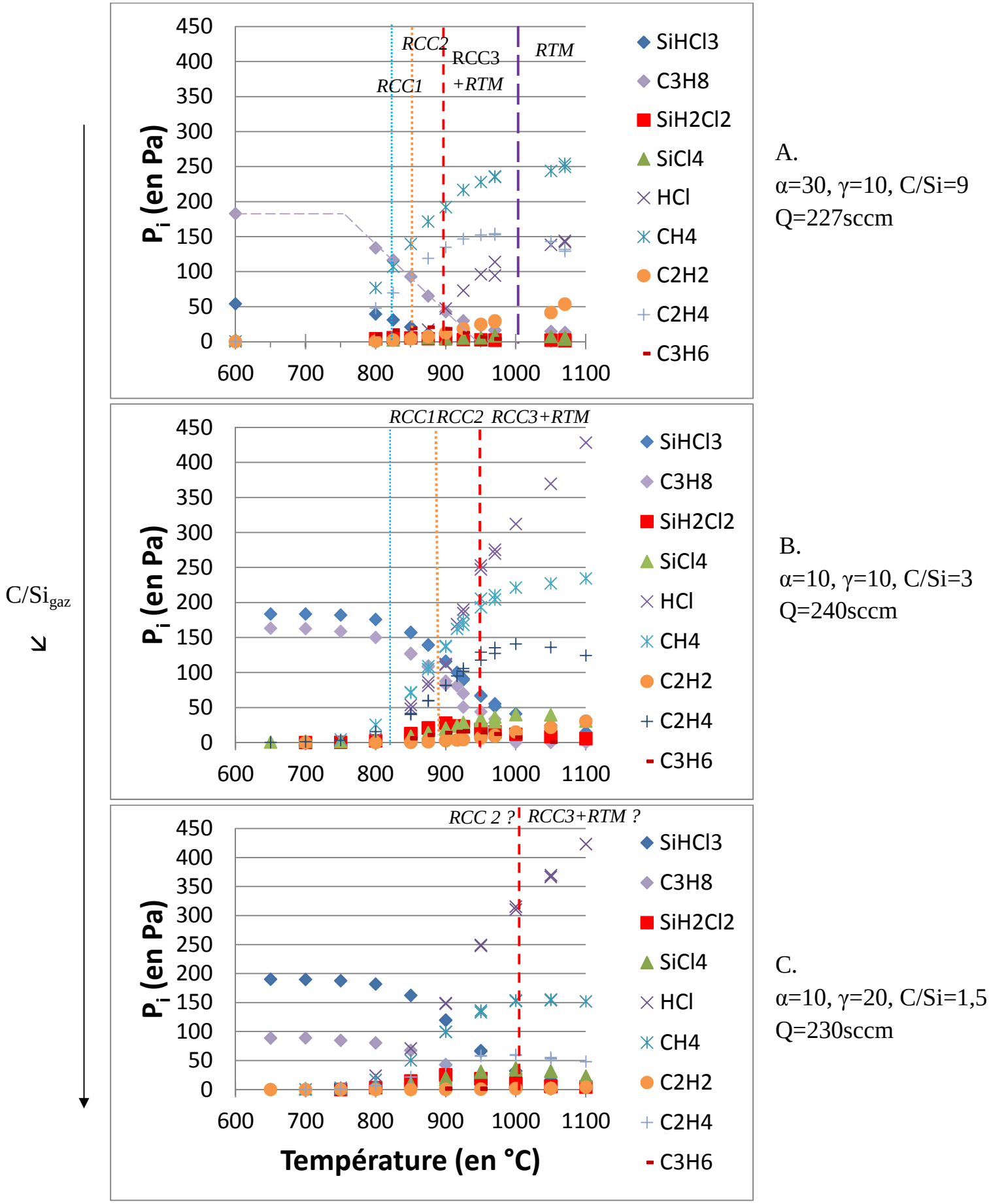


Figure IV.20–Comparaison des évolutions de P_i en sortie de réacteur en fonction de la composition initiale du mélange gazeux à P_{totale} = 2 kPa. (Essais 28,40 & 62).

2. Synthèse et discussion

Partagée selon trois axes, la discussion suivante s'appuie sur la synthèse des différents résultats d'analyse de la phase gazeuse, de cinétique et de composition du dépôt.
Les trois points abordent successivement la corrélation de l'évolution de la phase gazeuse avec (1) les changements de régime de dépôt, (2) les changements de composition du solide et (3) les changements d'orientation préférentielle des cristallites du dépôt.

Changements de régime de dépôt

Différents régimes de dépôt ont été mis en évidence lors des mesures de cinétique en fonction de la température, de la pression totale, du débit total et du ratio C/Si_{gaz}.

L'augmentation de pression totale (figure III.9) se traduit par un décalage de l'apparition des transitions de régime de dépôt d'environ 50°C plus bas en température. Ce décalage est également observé dans l'évolution de la composition de la phase gazeuse (figure IV.6). Le fait que les réactions de décomposition de C_3H_8 et $SiHCl_3$ soient unimoléculaires, et donc dépendantes de la pression totale, explique ce décalage vers les basses températures avec l'augmentation de la pression totale.

Les analyses de la phase gazeuse en fonction du débit total et pour des rapports C/Si_{gaz} allant de 9 à 0 ont également montré que les transitions de cinétique coïncident avec des changements plus ou moins marqués de l'évolution de la phase gazeuse. Rappelons que pour de faibles débits totaux, un régime de dépôt de type RTM, caractérisé par une augmentation de la vitesse de dépôt avec l'augmentation du Q_{total}, est obtenu pour des domaines de débits d'autant plus grands que le ratio C/Si_{gaz} est élevé. Dans ces conditions, la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur reste très stable avec le changement de Q_{total}. Elle est caractérisée par une quasi absence d'espèces chlorosiliciées et une pression partielle relativement importante de C_2H_2. **Ce déficit en espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur semble confirmer le fait que le régime RTM est dû essentiellement à une limitation de l'apport d'espèces siliciées.**
Lorsque les débits totaux sont suffisamment élevés, la vitesse de dépôt se stabilise et un régime RCC apparait. Parallèlement, la composition de la phase gazeuse évolue fortement. Dans le cas de faibles ratios C/Si_{gaz} (<3), un nouveau régime de dépôt apparait, caractérisé par une diminution de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de Q_{total}. Parallèlement au niveau de la phase gazeuse, une augmentation de la quantité de précurseurs initiaux non décomposés est observée. Elle s'explique par une diminution du temps de séjour des gaz dans la zone chaude. **Ce régime peut ainsi être associé à une limitation par les cinétiques homogènes.**

Le changement du rapport C/Si_{gaz}, de 9 à 0, d'une part, a montré la concomitance d'un décalage vers les hautes températures des transitions entre les différents régimes de dépôt et d'autre part, de l'évolution de la phase gazeuse en sortie du réacteur.
Le régime RCC1 est marqué par une décomposition des précurseurs initiaux très peu avancée, qui peut expliquer les très faibles vitesses de dépôt mesurées et la forte énergie d'activation associée. De manière similaire aux hypothèses formulées par Josiek [Josiek 1996 B] pour MTS, il est tout à fait envisageable que le dépôt à basse température se produise par chimisorbtion de $SiHCl_3$ qui est encore présent en forte quantité.
Quel que soit le ratio C/Si_{gaz}, l'apparition du régime RCC2 semble coïncider avec la détection en sortie de réacteur de l'acétylène. Plus généralement, le régime RCC2 se traduit par une forte

diminution de la décomposition des précurseurs initiaux et la présence de maxima des pressions partielles pour certaines espèces formées. **Ces phénomènes chimiques homogènes peuvent expliquer la forte énergie d'activation mesurée dans ce régime**. Il semble y avoir des différences majeures en termes de pressions partielles entre le système carboné et le système chlorosilicié. Les espèces carbonées sont retrouvées en sortie du réacteur en majorité sous la forme de méthane et d'éthylène, des espèces thermodynamiquement stables que l'on imagine mal participer directement au dépôt à ces faibles températures. Parallèlement, le bilan matière en sortie de réacteur montre un déficit significatif de silicium. Cela pourrait traduire une maturation de la voie siliciée qui mène aux dépôts parasites de polysilanes en sortie de réacteur.
Le régime mixte RCC3+RTM est caractérisé par des cinétiques de dépôt élevées, qui continuent d'augmenter avec la température, ainsi qu'une composition du dépôt stœchiométrique. L'entrée dans le régime RCC3+RTM semble être marquée, suivant le ratio C/Si, par des changements importants de concentrations des différentes espèces. Les maxima de pression partielle de C_3H_6 et de C_2H_4, et le changement de pente des pressions partielles de CH_4 et HCl peuvent coïncider avec l'apparition de ce régime cinétique. Ce dernier est caractérisé par une décomposition presque totale des précurseurs initiaux et une composition de la phase gazeuse majoritairement constituée d'espèces stables. **L'origine de la partie cinétique de ce régime mixte semble être essentiellement liée aux réactions hétérogènes**. Les très fortes quantités de HCl (près de 20% de la phase gazeuse en sortie) ne semblent pas limiter la vitesse de dépôt de SiC puisque celle-ci continue d'augmenter avec la température. Comme dans le régime précédent, il y a un net déficit d'espèces chlorosiliciés retrouvées en sortie de réacteur, alors que les espèces carbonées, acétylène, éthylène et principalement de méthane qui sont des espèces thermodynamiques stables en phase homogène, sont présentes en quantité importante à ces températures. On remarque que les quantités d'éthylène et de propène diminuent au profit des quantités de méthane et d'acétylène. A 970°C, une température qui appartient au régime de dépôt RCC3+RTM, l'étude de l'influence du débit total pour différents rapport C/Si_{gaz} a montré que l'on pouvait basculer en augmentant le débit total dans un régime de dépôt limité par la cinétique de décomposition en phase homogène des précurseurs initiaux. Ce phénomène se traduisait alors par l'apparition de silicium libre dans le dépôt. Le régime pourrait être alors le régime RCC2 identifié précédement.
L'apparition d'un régime purement RTM, dans lequel un co-dépôt SiC+C a été mis en évidence (figure III.37), correspond à la disparition en sortie de réacteur des espèces chlorosiliciées ($SiCl_2H_2$, $SiHCl_3$, $SiCl_4$). Ces dernières sont normalement détectées à ces températures au sein du régime RTM+RCC3 pour des rapports C/Si_{gaz} plus faibles. Ce résultat accrédite l'hypothèse selon laquelle **l'apport des espèces chlorosiliciées est à l'origine du caractère RTM du régime mixte observé à plus basse température**. Ce fait est assez compréhensible car la masse molaire de ces espèces est bien plus élevée que celle des hydrocarbures, ce qui leur confère un coefficient de diffusion bien plus bas.

Changement de composition du solide

Dans la partie suivante, la température de la zone chaude est fixée à 970°C et la pression totale reste autour de 2kPa, ce qui revient à se placer dans le régime de dépôt RTM+RCC3. Les ratios α et C/Si_{gaz} ainsi que les débits totaux peuvent maintenant varier. Les études cinétiques précédentes en fonction du débit total puis en fonction des pressions partielles sont reprises avec en parallèle un suivi par spectroscopie IRTF.

Dans ce régime pour C/Si=3, l'augmentation de temps de séjour provoque une évolution de la composition du dépôt, d'un léger excès de silicium à la stœchiométrie. Parallèlement, l'évolution de la composition de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour (figure IV.9) montre une

rapide décomposition du propane qui entraîne la formation de méthane, de propène et d'éthylène puis dans un second temps d'acétylène, avec une diminution des quantités de propène et d'éthylène. Simultanément, $SiHCl_3$ se décompose rapidement en formant dans un premier temps HCl, SiH_2Cl_2 et $SiCl_4$, puis selon une cinétique de décomposition plus lente, $SiCl_4$, tandis que SiH_2Cl_2 disparait progressivement.
Si le rapport C/Si est faible (<3), le dépôt est largement excédentaire en silicium aux faibles temps de séjour (à Q_{total} élevé et tend vers la stœchiométrie pour les valeurs de t_s les plus élevées (figure III.27). En parallèle, la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur (figure IV.16) montre une forte diminution des pressions partielles des précurseurs initiaux C_3H_8 et $SiHCl_3$ et des espèces de première génération comme SiH_2Cl_2. La pression partielle de C_2H_2 reste quasi nulle sur l'ensemble du domaine de temps de séjour étudié.
Si le rapport C/Si augmente (6 ou 9), le dépôt est alors stœchiométrique aux faibles temps de séjour et tend vers un excès de carbone avec l'augmentation du temps de séjour (figure III.27). Les quantités importantes de $SiHCl_3$ et SiH_2Cl_2 précédemment trouvées ont disparu tandis que les quantités d'acétylène ont significativement augmenté, ainsi que celles des autres espèces carbonées.
Ainsi, les rapports C/Si_{gaz} élevés et les débits totaux faibles (temps de séjour élevés) induisent un déficit en espèces chlorosiliciées et donc un excès de carbone dans le dépôt. A l'inverse, les rapports C/Si_{gaz} faibles et les débits totaux élevés (temps de séjour faibles) se traduisent par une maturation insuffisante des hydrocarbures de la phase gazeuse et par une réactivité accrue du système chlorosilicié sont responsables de l'excès de silicium dans le dépôt

Les études en fonction des pressions partielles montrent une tendance similaire. A 2kPa et 970°C, les mélanges initiaux ayant un rapport C/Si_{gaz} compris entre 3 et 6 (figures III.16 et III.19) permettent d'élaborer un dépôt de SiC pur alors que les concentrations de $SiHCl_3$ et de SiH_2Cl_2 retrouvées en sortie sont nulles et qu'une quantité significative d'acétylène est présente (figure IV.12). L'excès de silicium apparait pour des rapports C/Si_{gaz} inférieurs à 3 et lors de la présence de SiH_2Cl_2 et $SiHCl_3$ et l'absence d'acétylène en sortie de réacteur. Pour l'ensemble de ces études, la présence de l'excès de carbone est observée dans le dépôt lorsque le rapport C/Si est supérieur à 6, les espèces chlorosiliciées ayant pratiquement disparu de la phase gazeuse.

La simultanéité de l'évolution des concentrations des espèces gazeuses en sortie de réacteur et celle de la composition du dépôt apparait clairement. Lorsque $SiHCl_3$ n'est pas totalement décomposé, le dépôt est excédentaire en silicium. Par ailleurs, une faible maturation de la phase gazeuse carbonée (temps de séjour et température faibles) accentue l'excès de silicium libre. Le dépôt devient stœchiométrique lorsque $SiHCl_3$ est suffisamment décomposé et que la phase carbonée est suffisamment maturée (détection de C_2H_2 en sortie de réacteur). En revanche, lorsque $SiHCl_3$ est totalement décomposé et qu'il n'y a que des traces d'autres espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur, le dépôt présente un excès de carbone. Il peut alors apparaitre simultanément de nouvelles espèces carbonées (benzène essentiellement). Plutôt que d'expliquer l'excès de carbone, leur présence semble être plutôt une conséquence, traduisant une formation de ces espèces en zone chaude à partir d'un excès de radicaux non consommés par le dépôt.

Nous avons essayé de relier plus précisément les changements de composition du dépôt à un changement de l'évolution d'une espèce retrouvée en sortie de réacteur. Une expérience a été

menée en changeant le rapport S/V du substrat afin de favoriser les réactions hétérogènes et ainsi identifier par spectroscopie IRTF les espèces dont l'évolution serait influencée par les réactions hétérogènes. Les résultats de cet essai présentés en figure IV.5 n'ont pas révélé d'influence significative sur l'évolution des espèces. **L'évolution des concentrations des gaz n'est que faiblement affectée par les réactions hétérogènes et résulte donc principalement de réactions homogènes.**

Changement de microstructure

L'augmentation du ratio C/Si_{gaz} par l'augmentation du débit de C_3H_8 décale vers les basses températures les transitions de régime de dépôt, vraisemblablement **en accélérant l'évolution des espèces carbonées** (figure IV.20). En parallèle, l'évolution en phase gazeuse des espèces gazeuses chlorosiliciées n'est, elle, pas affectée.
Dans le système $SiHCl_3/H_2$, deux régimes de dépôt RCC-Homo et RCC-Hétéro ont été mis en évidence, respectivement en dessous et au-dessus de 970°C (figure IV.17). Cette transition de régime de dépôt coïncide avec un extremum de la concentration en SiH_2Cl_2, espèce que nous considérons comme un intermédiaire réactionnel. Il est possible que la disparition de cette espèce soit caractéristique d'un changement au sein de la phase gazeuse qui n'est pas directement visible par analyse IRTF en sortie de réacteur. **Ce phénomène pourrait traduire un changement de précurseur effectif de silicium**.

Dans le chapitre précédent, une température supérieure ou égale à 970°C et un ratio C/Si_{gaz} de l'ordre de 3 ont conduit à l'élaboration de SiC cristallisé avec une orientation préférentielle <111>, une texture classiquement observée pour le système CH_3SiCl_3/H_2 dans des conditions habituelles de CVI. La diminution de la température à 900°C, conjuguée à l'augmentation du ratio C/Si_{gaz} a permis d'élaborer SiC toujours sous forme cristallisée mais avec une orientation préférentielle <220> plus originale.
Ces deux températures correspondent précisément aux deux régimes de dépôt observés pour le système $SiHCl_3/H_2$. Partant du constat que la valeur du ratio C/Si_{gaz} n'affecte pas l'évolution des espèces chlorosiliciées, on peut avancer que **le changement d'orientation préférentielle du dépôt peut être consécutif à un changement de précurseur effectif de silicium**.

3. Conclusion partielle

Dans les réacteurs de CVD à paroi chaude, la décomposition des réactifs initiaux dans le milieu libre de la zone chaude est un phénomène majeur qui conduit à la formation de nouvelles espèces gazeuses, dont des radicaux et des espèces plus stables (cf. Chapitre I).

Au cours de ce chapitre, l'analyse par IRTF en configuration *ex situ* avait pour objectif de déterminer la nature des gaz froids en sortie de réacteur, c.-à-d. constitués seulement des espèces les plus stables, et de décrire de manière quantitative l'évolution de leur pression partielle en fonction des conditions de CVD.
Quatorze espèces ont pu être identifiées et suivies pour différentes conditions d'élaboration. Dans le bilan matière issu de l'analyse de la phase gazeuse, un net déficit de silicium a été observé. Nous expliquons ce phénomène par la recombinaison d'une quantité importante de radicaux précurseurs de silicium, pour former des espèces lourdes (polysilanes) sur les parties froides en sortie de réacteur.
Des liens ont été établis entre les changements de régime de dépôt et l'évolution de la composition de la phase gazeuse, permettant notamment de préciser l'origine chimique des étapes

limitantes du dépôt. Par exemple, des taux de décomposition de $SiHCl_3$ et de C_3H_8 faibles, associés à une température et un temps de séjour faibles aboutissent à un excès de silicium dans le solide et à un régime de dépôt de type RCC2. A 970°C pour la température de référence, l'augmentation du rapport C/Si_{gaz} se traduit d'une part par l'absence de $SiHCl_3$ et des autres espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur et d'autre part à un léger ralentissement de la vitesse de dépôt et un excès de carbone dans le solide. L'excès de carbone peut également apparaitre lors d'une augmentation plus importante de la température, le régime de dépôt étant alors purement RTM. Au niveau de la phase gazeuse, on observe alors une disparition des espèces chlorosiliciées en sortie de réacteur ($SiCl_4$ et SiH_2Cl_2) au profit des réactions hétérogènes. Ces éléments appuient l'hypothèse d'une limitation de la vitesse de dépôt par l'apport d'espèces chlorosiliciées pour les plus faibles valeurs de P°_{SiHCl3} toujours dans le cadre du régime de dépôt RCC3+RTM.
La concomitance de certains changements de composition du solide et de l'évolution de la phase gazeuse a également été mise en évidence. L'apparition d'acétylène en sortie de réacteur parait liée à la formation de SiC dans le dépôt ou au dépôt de SiC pur. La stœchiométrie des dépôts, mais aussi leur texture, semblent corrélées avec la nature des espèces de la phase gazeuse.

A la suite de cette étude expérimentale en sortie de réacteur portant exclusivement sur les gaz produits, on peut s'interroger sur l'évolution effective de la phase gazeuse située en zone chaude et sur les conséquences dans un mécanisme réactionnel hétérogène. A ce stade, il est difficile de décrire précisément pour l'ensemble des espèces identifiées les interactions et les schémas réactionnels homogène et hétérogène. Une partie des réponses peut être déduite des essais expérimentaux consistant à changer le rapport $S_{dispo.\ dépot}/V_{réactionnel}$. Ceux-ci ont en effet conclu que les évolutions des pressions partielles en sortie de réacteur sont essentiellement dues à des phénomènes homogènes.
De nombreuses hypothèses restent en suspens. Les nouvelles espèces détectées par spectroscopie IRTF apparaissent soit au cœur de la zone chaude à partir des réactifs initiaux, soit en sortie de zone chaude, via la recombinaison des radicaux n'ayant pas réagi à la surface du dépôt. De même, les évolutions des pressions partielles présentant un maximum s'expliquent-elles par une consommation de ces espèces au profit du dépôt ou bien celle de molécules parentes ?
Les seuls essais expérimentaux ne sont pas suffisants pour décrire complètement les réactions homogènes. Pour trancher définitivement entre la consommation d'une espèce par les réactions hétérogènes ou par les réactions homogènes, nous devons nous appuyer sur les résultats de modélisation de la phase gazeuse présentés dans la seconde partie de ce chapitre. Nous devrions ainsi pouvoir vérifier si la détection de nouvelles espèces est liée à leur formation dans la zone chaude ou à la recombinaison de radicaux en sortie de zone chaude.

II. Modélisation de la composition de la phase gazeuse

Le chapitre I a montré que les connaissances sur la composition de la phase gazeuse conduisant à l'élaboration de SiC restent encore mal connues. D'une part, il peut être reproché à certains auteurs de compiler les mécanismes homogènes provenant de différentes sources et dans différentes conditions sans réel soucis de les harmoniser. D'autre part, les connaissances expérimentales demeurent généralement qualitatives et les résultats de modélisation se contentent trop souvent de mécanismes simplifiés en phase homogène. La compréhension des mécanismes homogènes et la description de la phase gazeuse, par la modélisation de la composition de la phase gazeuse en zone chaude dans des conditions classiques de CVD constituent un des buts de ce travail.
A partir des modèles décrits dans le chapitre II et de la base de données thermocinétiques fournie en annexe, les résultats obtenus sont décrits dans le paragraphe suivant.

1. Resultats

i. Modèle Plugflow : conditions de référence

Ce modèle est constitué de 329 réacteurs virtuels mis en série. La température de chaque réacteur est déterminée par le profil thermique le long du réacteur présenté en figure IV.21. Le temps de séjour passé dans chaque réacteur est calculé à partir de la formule donnée dans le chapitre II, dépendant de la pression totale, du débit total, de la température et du volume réactionnelle (obtenu à partir de la distance entre deux positions dans le réacteur et du diamètre de notre réacteur expérimental).

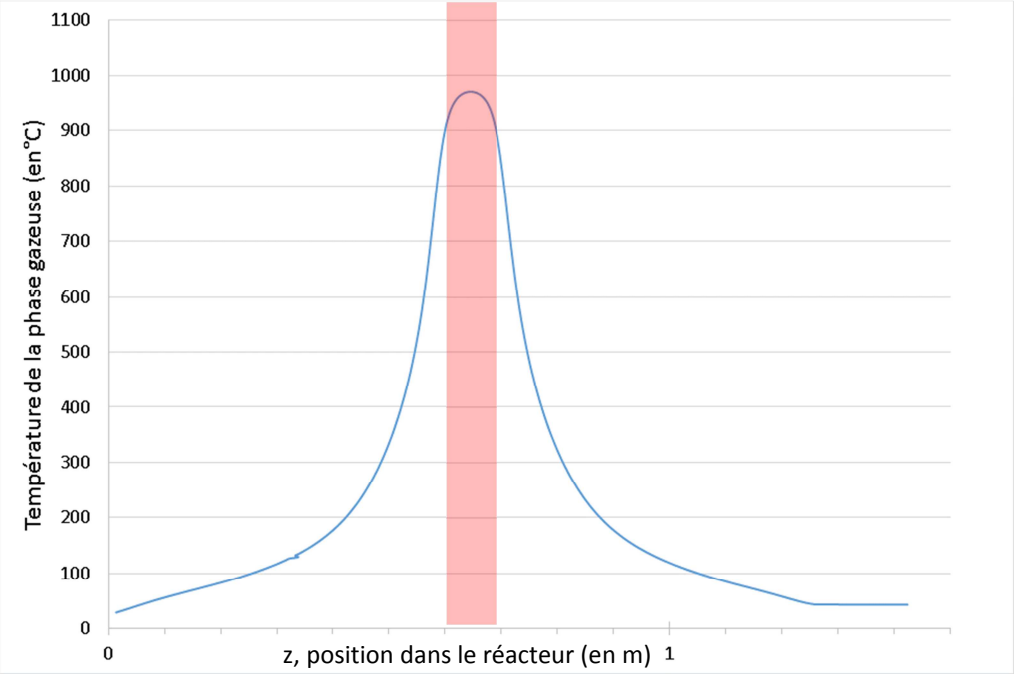


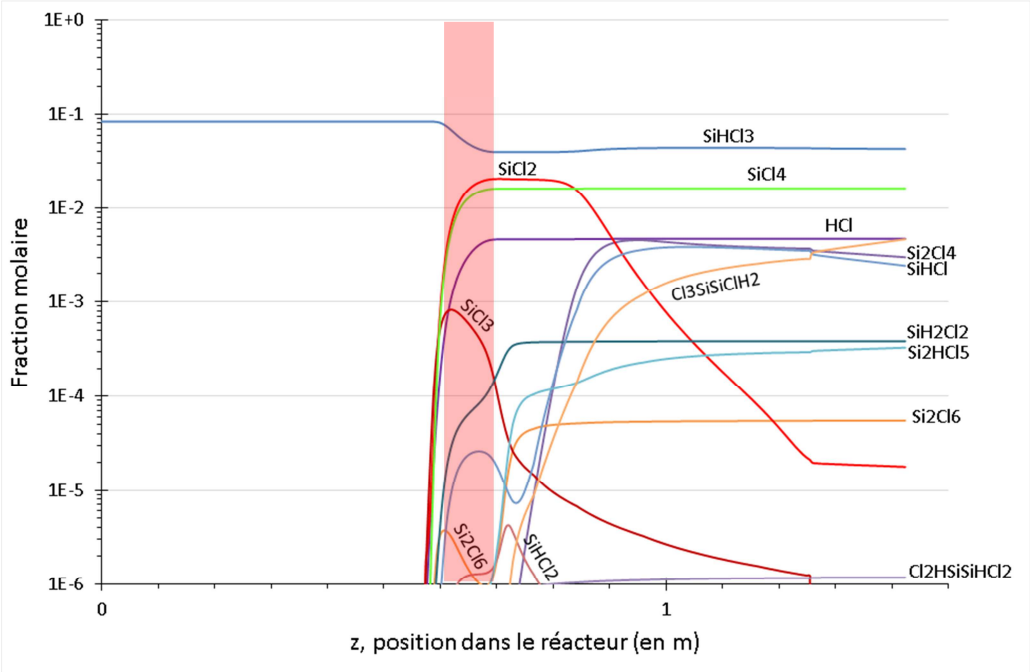
Figure IV.21 – Profil de température utilisé pour une température maximale de 970°C.

La composition initiale du réacteur N est fixée par la composition finale du réacteur N-1 obtenue après évolution durant le temps de séjour calculé et la température obtenu à la position du réacteur virtuel.

La figure IV.22 représente l'évolution d'un mélange gazeux de référence $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ composé en fraction molaire de 0,833 de H_2, 0,083 de $SiHCl_3$ et 0,083 de C_3H_8, porté à P=2kPa et dont la température serait progressivement amenée de la température ambiante à 970°C puis ramenée à l'ambiante suivant le profil thermique représenté à la figure IV.21. Les fractions molaires sont représentées en échelle logarithmique en fonction de la position dans le réacteur. Seules les espèces dont la fraction molaire est supérieure à 10^{-6} sont représentées.

Une première zone est identifiable en entrée de réacteur où la température est faible (<850°C) et les fractions molaires des réactifs initiaux restent constantes. Une seconde zone encadre la zone chaude réactionnelle et est associée à une forte évolution de la composition de la phase gazeuse avec la température. Enfin, une troisième zone, en aval de la zone chaude, montre que la concentration de la plupart des espèces reste constante dès la sortie de la zone chaude, à l'exception de celles des radicaux chlorosiliciés.

a)



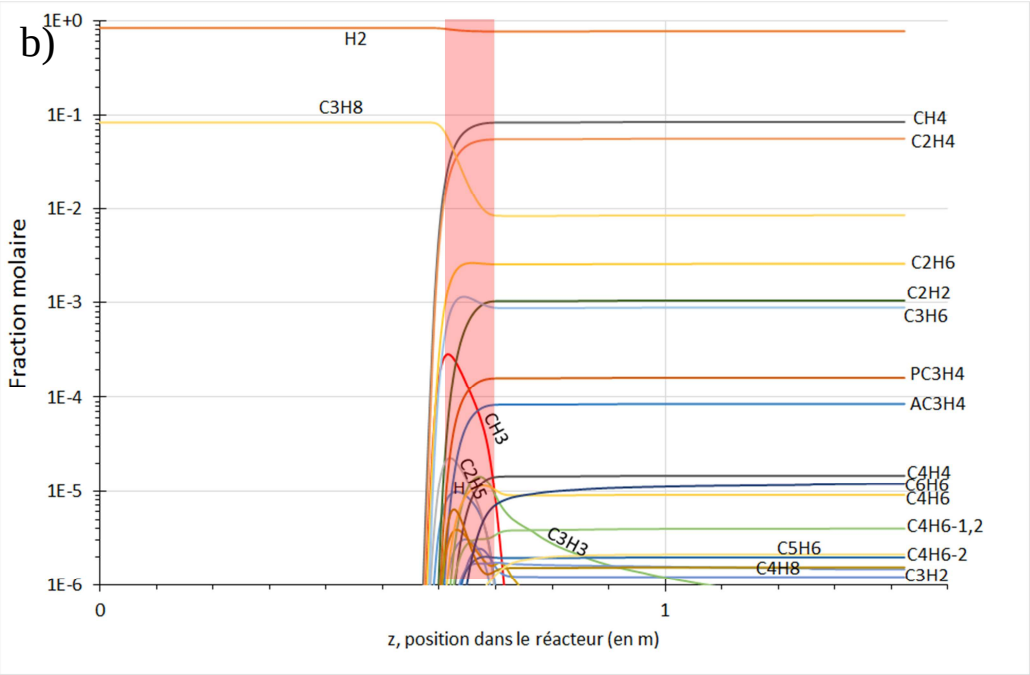


Figure IV. 22 – Fractions molaires des espèces gazeuses a) chlorosiliciées et HCl b) carbonées, $H^{\bullet}$ et H_2, le long du réacteur dont la température isotherme de la zone chaude est 970°C, P_{totale}=2kPa Q_{total}=240sccm (ts≈0,1s), α=10, C/Si_{gaz}=3. La zone en rouge représente la longueur de la zone réactionelle.

Parmi les 220 espèces disponibles dans la base de données utilisée, seule une trentaine est présente en quantité significative dans les conditions de l'étude. Elles peuvent être classées en trois catégories, avec d'abord les précurseurs initiaux, dont la quantité décroît au fur et à mesure de la montée en température, puis les radicaux et intermédiaires réactionnels, dont les quantités sont importantes dans la zone chaude et enfin les espèces stables retrouvées en quantité importante en sortie de réacteur.

Afin d'avoir une vision globale des mécanismes se déroulant au cœur de la zone chaude isotherme, une représentation schématique basée sur l'analyse des flux réactionnels de H est réalisée en figure IV.23 à T=970°C, P_{totale}=2kPa et pour un temps de séjour équivalent à celui de la zone chaude réactionnelle (t_s=0,1s). Le schéma réactionnel est généré sous Graphviz [Gansner 2000]. Une flèche indique une transformation chimique via une ou plusieurs réactions chimiques. L'épaisseur des flèches est proportionnelle au flux molaire net associé à la transformation. Les valeurs indiquées à côté des flèches sont normalisées par un flux net (en $kmol.m^{-3}.s^{-1}$) dont la valeur est précisée sous la figure. Seules les espèces dont le flux net est supérieur à 1% du flux net maximum sont ici représentées. Des versions plus détaillées du schéma réactionnel (limite d'affichage de 0,005% du flux net maximum et indication des flux en sens direct et inverse) ont été utilisées pour décrire les réactions mises en jeu.

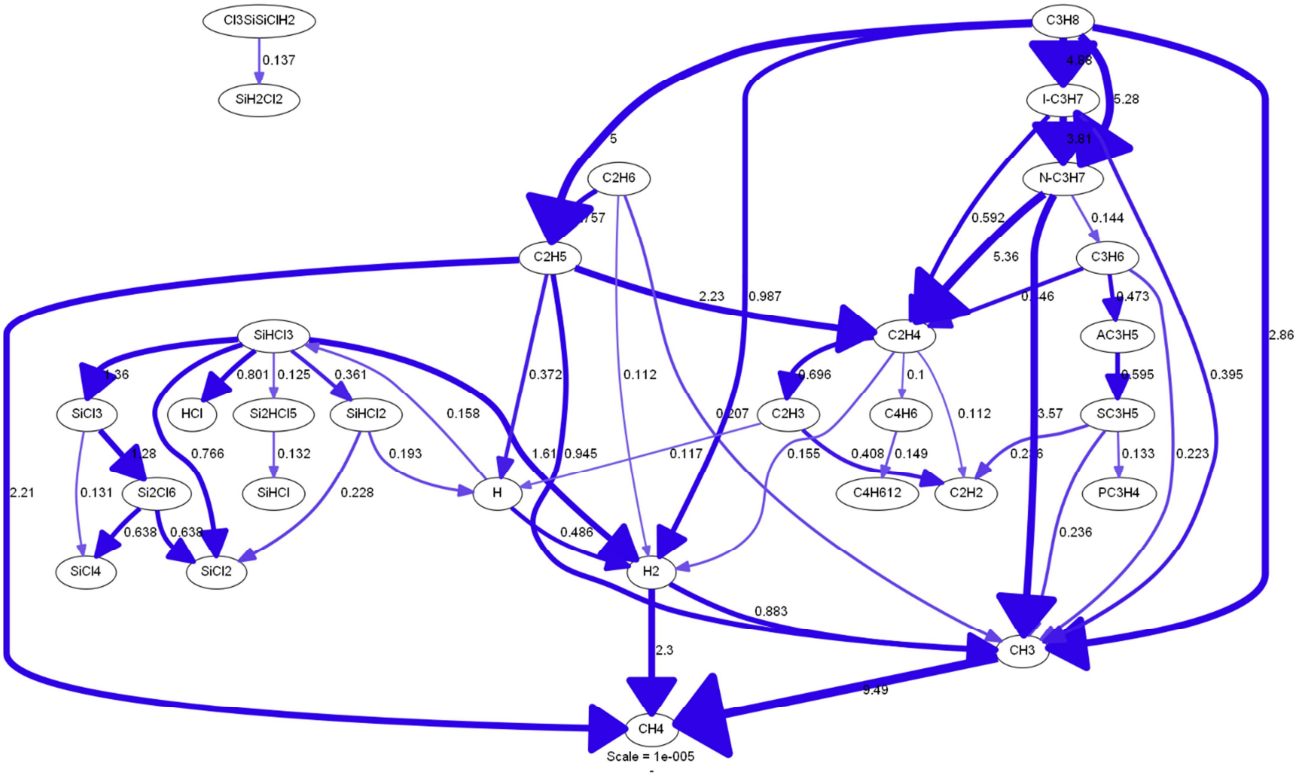


Figure IV.23 – Analyse des flux réactionnels de H à T=970°, P_{totale}=2kPa, t_s=0,1s , α=10 C/Si_{gaz}=3. Seules les flèches associées à un flux net normalisé supérieur à 10% de l'échelle sont représentées.

$SiHCl_3$ est décomposé selon deux voies : soit via une réaction de métathèse avec le radical H•, soit via une réaction unimoléculaire d'élimination qui conduit à la formation de ••$SiCl_2$:

$$SiHCl_3 + {}^{\bullet}H \rightarrow {}^{\bullet}SiCl_3 + H_2$$

$$SiHCl_3\ (+M) \rightarrow {}^{\bullet\bullet}SiCl_2 + HCl\ (+M)$$

Si l'espèce dichlorosilyl ••$SiCl_2$ semble relativement stable, ce n'est pas le cas du radical trichlorosilyl •$SiCl_3$. •$SiCl_3$ agit comme un intermédiaire réactionnel et réagit par dimérisation en formant Si_2Cl_6 qui est lui-même décomposé via une réaction d'élimination en ••$SiCl_2$ et $SiCl_4$:

$${}^{\bullet}SiCl_3 + {}^{\bullet}SiCl_3 \rightarrow Si_2Cl_6$$

$$Si_2Cl_6 \rightarrow {}^{\bullet\bullet}SiCl_2 + SiCl_4$$

La décomposition du propane s'effectue selon une réaction unimoléculaire de dissociation en formant les radicaux prop-1-yl (n-•C_3H_7) et prop-2-yl (i-•C_3H_7).Une fois •H produit, C_3H_8 se décompose également par métathèse en prop-1-yl et prop-2-yl Ce dernier est converti en prop-1-yl via une isomérisation. Le radical prop-2-yl se dissocie ensuite pour former l'éthylène et le radical méthyl, lui-même converti en méthane via une réaction de métathèse avec le dihydrogène.

$$C_3H_8 \rightarrow N\text{-}{}^{\bullet}C_3H_7 + H^{\bullet}$$

$$C_3H_8 \rightarrow I\text{-}{}^{\bullet}C_3H_7 + H^{\bullet}$$

$$C_3H_8 + H^{\bullet} \rightarrow N\text{-}{}^{\bullet}C_3H_7 + H_2$$

$$C_3H_8 + H^{\bullet} \rightarrow I\text{-}{}^{\bullet}C_3H_7 + H_2$$

$$C_3H_8\ (+\ M) \rightarrow C_2H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet}\ (+\ M)$$

$$N\text{-}C_3H_7^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 + CH_3^{\bullet}$$

$$CH_3^{\bullet} + H_2 \rightarrow CH_4 + H^{\bullet}$$

Dans la zone chaude isotherme, les flux nets vers les espèces éthane C_2H_6, propène C_3H_6 et acétylène C_2H_2 sont très faibles. L'évolution des fractions molaires suivant la position dans le réacteur (figure IV.22) indique que C_2H_6 et C_3H_6 se forment en entrée de zone chaude, à faible temps de séjour et plutôt basse température, alors qu'au contraire C_2H_2 se forme à plus long temps de séjour en fin de zone chaude.

De nombreuses réactions de métathèse font intervenir l'hydrogène atomique $H^{\bullet}$. Ce radical vient en majorité de la décomposition unimoléculaire de $C_2H_5^{\bullet}$. Une quantité importante d'hydrogène atomique est également formée par la réaction de métathèse entre H_2 et CH_3, entre $SiCl_3^{\bullet}$ et H_2 mais H et H_2 sont en équilibre :

$$SiHCl_3 + H^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}SiCl_3 + H_2 \text{ (83\% du flux de matière de } H^{\bullet} \text{ vers } H_2\text{)}$$

$${}^{\bullet}CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H^{\bullet} \text{ (21\% du flux de matière de } H_2 \text{ vers } H^{\bullet}\text{)}$$

$${}^{\bullet}SiCl_3 + H_2 \rightarrow SiHCl3 + H^{\bullet} \text{ (74\% du flux de matière de } H_2 \text{ vers } H^{\bullet}\text{)}$$

Au bilan des flux en sens direct et indirect de ces nombreuses réactions, $H^{\bullet}$ est converti en H_2.

A la différence des autres radicaux (${}^{\bullet}CH_3$, ${}^{\bullet}C_2H_5$, $H^{\bullet}$, ${}^{\bullet}SiCl_3$…), dont la quantité chute fortement avec la diminution de température dès la sortie de la zone chaude isotherme, une lente décroissance des fractions molaires de ${}^{\bullet\bullet}SiCl_2$, Si_2Cl_4 et ${}^{\bullet}SiHCl$ est observée bien au-delà des limites de la zone chaude réactionnelle. La quantité de ${}^{\bullet\bullet}SiCl_2$ formé en zone chaude reste même stable jusqu'à environ 200°C avant de chuter lentement. L'analyse des flux nets en aval de la zone chaude (non présentée ici) montre que ${}^{\bullet\bullet}SiCl_2$ se recombine pour former ${}^{\bullet\bullet}Si_2Cl_4$, qui peut se décomposer à son tour en ${}^{\bullet}SiHCl$ et $SiHCl_3$, deux espèces qui peuvent réagir ensemble pour former les disilanes Cl_3SiSiH_2Cl et $Cl_3SiSiHCl_2$ (Si_2HCl_5). La stabilité de ${}^{\bullet\bullet}SiCl_2$ en dehors de la zone chaude semble assez étonnante. La formation de disilane suite à sa recombinaison peut être assimilée à des réactions de polymérisation de $SiCl_2^{\bullet\bullet}$ supposées etre à l'origine de la formation de condensats dans les parties froides du réacteur.
Le mécanisme utilisé dans cette étude ne semble pas malgré tout correctement décrire la recombinaison des radicaux chlorosiliciés en sortie de réacteur. Rappelons que le mécanisme utilisé est issu de modèles développés pour des dépôts de silicium à partir de précurseurs chlorosiciliés. Dans l'ensemble des travaux sur ce système qui présentent des études 0D plugflow, la description de l'évolution de la phase gazeuse est limitée de l'entrée du réacteur à la fin de la zone chaude réactionnelle, et omet de présenter l'évolution de la phase gazeuse dans la partie froide en sortie du réacteur [Veneroni 2007] [Wang 2007] [Wang 2008] [Leone 2012] [Cavallotti 2013].
Faisant le même constat, Moscatelli *et al.* ont essayé de développer un nouveau mécanisme afin de décrire plus justement la formation de télomères Si_xCl_{2x} par condensation/polymérisation de $SiCl_2^{\bullet\bullet}$ dans des conditions de dépôt epitaxial de silicium [Moscatelli 2009]. Des espèces siliciées linéaires, branchées et cycliques comprenant jusqu'à 6 atomes de silicium ont été étudiées. Le mécanisme est composé de 19 réactions. Les constantes cinétiques sont exprimées selon une loi d'Arrhenius-Kooij dans le sens direct et indirect. Les données thermodynamiques ne sont pas

précisées et certaines constantes cinétiques semblent discutables. Nous avons tenté de combiner le mécanisme de Moscatelli avec celui de Cavallotti et Norinaga. La recombinaison de $SiCl_2^{\bullet\bullet}$ dès la sortie de la zone chaude isotherme est alors bien observée mais la formation en quantité significative de télomères au cœur de la zone chaude nous a conduits à ne pas faire appel à ce mécanisme dans la suite de ce travail.

Compte tenu des incertitudes associées aux réactions de recombinaison, il parait délicat de comparer des résultats de modélisation Plugflow en sortie de réacteur et les résultats expérimentaux décrits dans la première moitié de ce chapitre. Nous avons donc décidé de nous concentrer sur des résultats de modélisation 0D afin d'analyser l'évolution de la composition de la phase gazeuse au cœur de la zone chaude isotherme du réacteur.

ii. Modèle 0D : Etude en fonction de la température

Avec le modèle 0D, l'étude de la composition de la phase gazeuse en zone chaude a été effectuée à partir de la composition et de la pression totale de référence (figure IV.24). Le temps de séjour est recalculé à chaque température en imposant un débit total de 240 sccm, ce qui donne un temps de séjour proche de 0,1s.

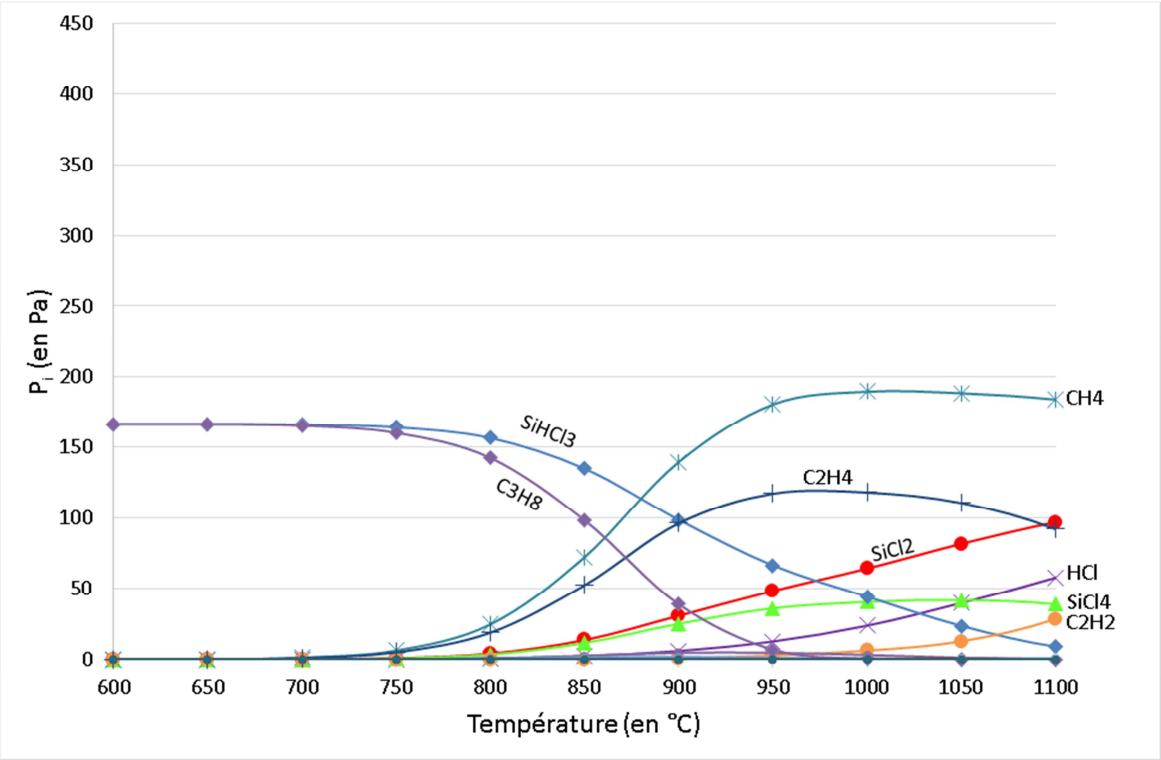
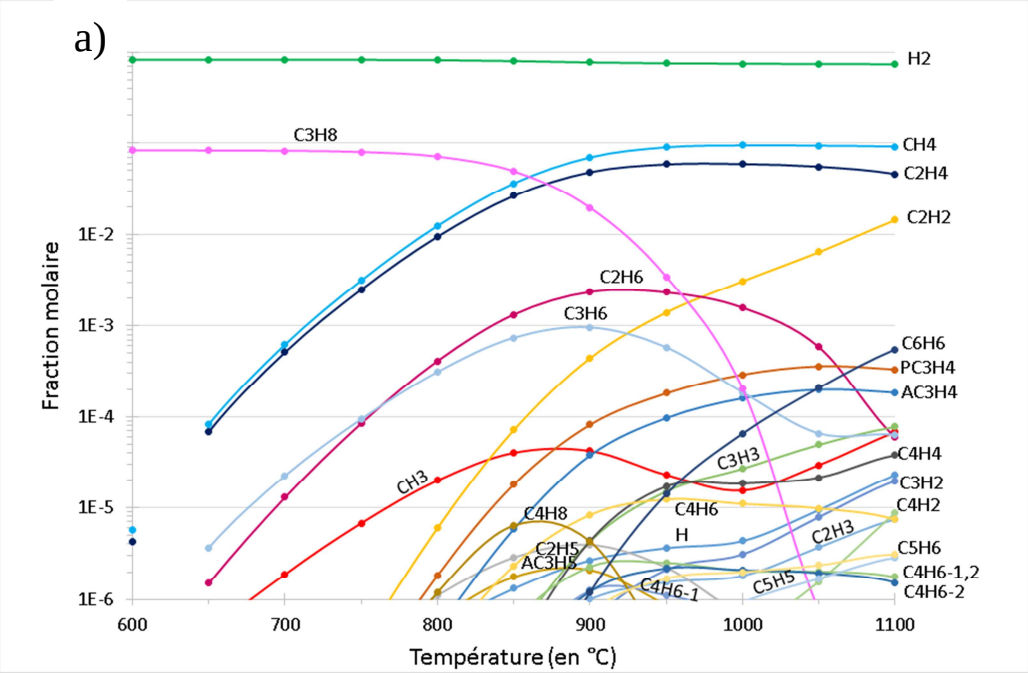


Figure IV.24 – Evolution de la pression partielle des différentes espèces à différentes températures, P_{totale}=2kPa, t_s≈0,1s α=10 et C/Si_{gaz}=3 soient des pressions partielles initiales P_{SiHCl3}=P_{C3H8}=166Pa et P_{H2}=1,666 kPa.

L'évolution des pressions partielles dans la zone chaude est très similaire à celle observée expérimentalement (figure IV.1) et les quantités mesurées en sortie de réacteur sont fidèlement reproduites. On notera cependant deux exceptions avec C_3H_6, dont la quantité semble plus faible que celle mesurée et HCl, dont les quantités calculées sont environ 10 fois inférieures à celles mesurées en sortie de réacteur. Enfin, la modélisation en zone chaude permet de suivre

l'évolution des radicaux : $SiCl_2^{\bullet\bullet}$ est présent en quantité importante dès 850°C, et sa concentration augmente progressivement avec la température.

Afin de suivre les espèces présentes en faible concentration, l'évolution des fractions molaires est tracée en échelle logarithmique en fonction de la température (figure IV.25).
Il devient possible de suivre l'augmentation et la diminution au-delà de 900°C de la quantité C_3H_6, qui n'était pas visible à la figure IV.24. Son évolution est proche de celle observée expérimentalement en sortie de réacteur. Elle est important jusqu'à environ 950°C avec la décomposition progressive des précurseurs initiaux et la formation de nouvelles espèces, dont celles observées expérimentalement et les espèces radicalaires $SiCl_3^{\bullet}$, $SiCl_2^{\bullet\bullet}$, $SiHCl^{\bullet\bullet}$, $CH_3^{\bullet}$ et $C_2H_5^{\bullet}$. Au-delà de 950°C, les quantités de précurseurs initiaux ont fortement diminué et des espèces apparues à basse température en quantité significative ($C_2H_5^{\bullet}$, C_2H_4, C_2H_6 et C_3H_6) semblent se décomposer avec l'augmentation de la température. A l'inverse, les concentrations de C_2H_2, $C_3H_3^{\bullet}$, C_6H_6, HCl et $SiCl_2^{\bullet\bullet}$ continuent de progresser et celles de $SiCl_4$, CH_4, C_3H_4 se stabilisent.



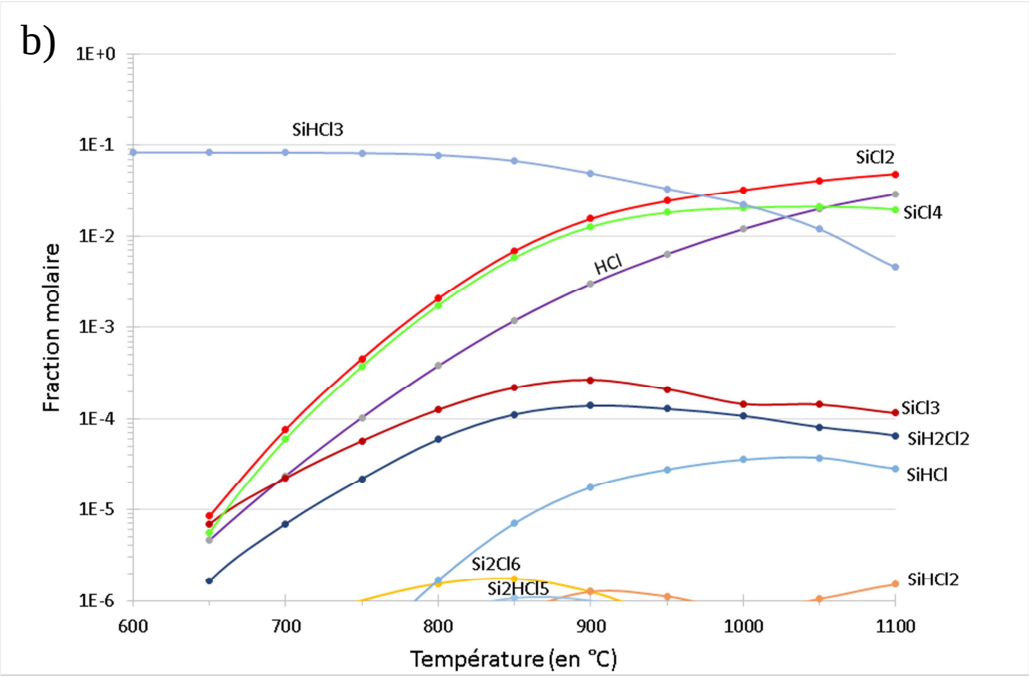


Figure IV.25– Evolution des fractions molaires des différentes espèces à différentes températures, P_{totale}=2kPa, t_s≈0,1s α=10 et C/Si_{gaz}=3.

Afin de mieux comprendre ces évolutions, l'analyse des flux nets a été réalisée à deux températures : 900°C (figure IV.26) et 1050°C (figure IV.27), appartenant respectivement aux régimes RCC2 et RCC3+RTM décrits dans le chapitre III .

A 900°C, la décomposition du propane s'effectue par décomposition unimoléculaire et métathèse en formant dans un premier temps les radicaux propyl I-$^{\bullet}C_3H_7$ et N-$^{\bullet}C_3H_7$. Leur fraction molaire respective (non visible car de l'ordre de 10^{-7} et 10^{-9} en figure IV.25.a) restent faibles tandis que les flux de décomposition de ces espèces sont élevés, ce qui traduit leur role d'intermédiaires réactionnels. Les réactions faisant intervenir ces radicaux conduisent à la formation de C_3H_6, C_2H_4 et $^{\bullet}CH_3$. Cette dernière espèce réagit par métathèse avec H_2 pour former CH_4.
La décomposition de $SiHCl_3$ s'effectue également majoritairement par métathèse pour former $SiCl_3^{\bullet}$. Ce radical reste présent en faible quantité et le flux molaire associé à sa dimérisation pour former Si_2Cl_6 est élevé. Avec des flux nets de formation et de décomposition égaux, cette dernière espèce est en équilibre et va conduire à la formation de $SiCl_4$ et $^{\bullet\bullet}SiCl_2$.
D'après l'analyse des flux réactionnels détaillés (tracé avec limite d'affichage de 0,001%, non présenté ici), les radicaux $H^{\bullet}$ sont consommés par les réactions de métathèse avec $SiHCl_3$ (à 75%) et C_3H_8 (20%). L'hydrogène atomique est formé majoritairement par la décomposition unimoléculaire de $C_2H_5^{\bullet}$ et par les réactions de métathèse entre H_2 et $SiCl_3$ (64%) ou CH_3 (33%) pour former respectivement $SiHCl_3$ et CH_4.

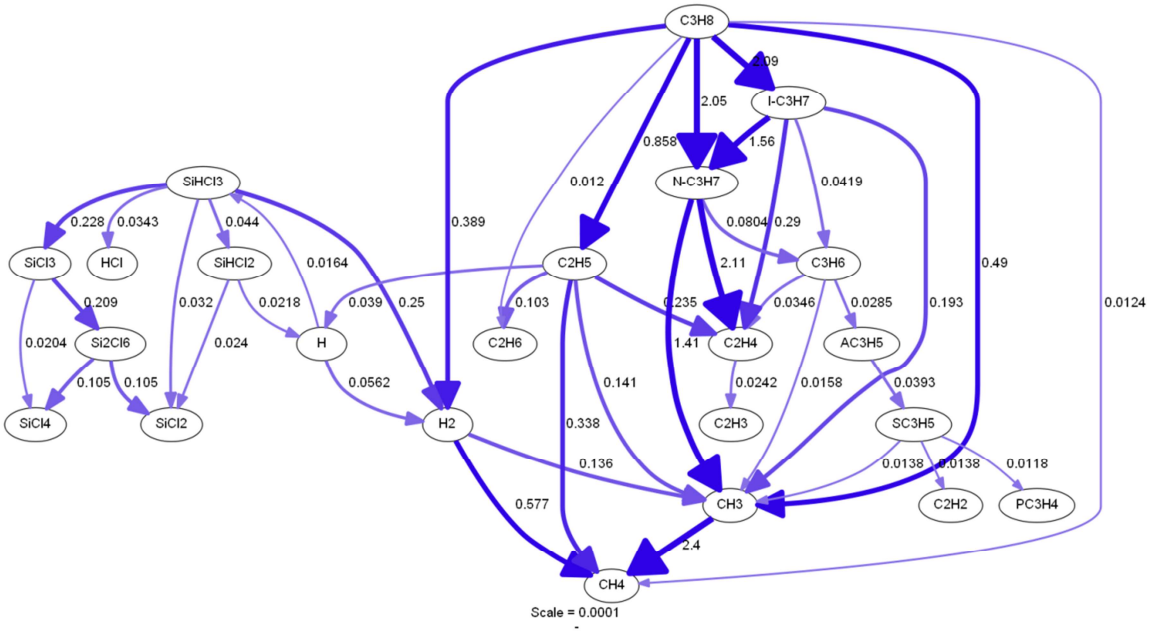


Figure IV.26– Analyse des flux réactionnels nets de H à T=900°C. t_s=0,1s P_{totale}=2kPa et composition initiale α=10 et C/Si_{gaz}=3. Seuls les flux nets supérieur à 1% de l'échelle sont représentés.

A 1050°C (figure IV.27), l'influence de C_3H_8 est faible dans le mécanisme car sa décomposition est très avancée (figure IV.25.a). les flux nets les plus importants naissent alors à partir de C_2H_4 et C_2H_6, dont les fractions molaires diminuent fortement (figure IV.25.a). La décomposition de C_2H_4 selon une réaction de métathèse avec l'hydrogène atomique (96% du flux) entraîne la formation de $^{\bullet}C_2H_3$ puis de C_2H_2, $^{\bullet}C_3H_3$ et C_6H_6. La décomposition unimoléculaire de C_2H_6 (95% du flux de la réaction) assure la formation du radical $CH_3^{\bullet}$. La formation de $^{\bullet}H$ s'effectue à partir de $^{\bullet}C_2H_3$ et $^{\bullet}SiHCl_2$.

A la différence du précurseur initial carboné, la quantité de $SiHCl_3$ présente à cette température est encore importante. Le mécanisme de décomposition a changé à plus haute température : il s'effectue majoritairement via une réaction unimoléculaire pour former $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ et HCl. La quantité de radical $^{\bullet}SiCl_3$ continue de diminuer via la réaction de recombinaison formant Si_2Cl_6, qui disparait à son tour pour former $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ et $SiCl_4$.

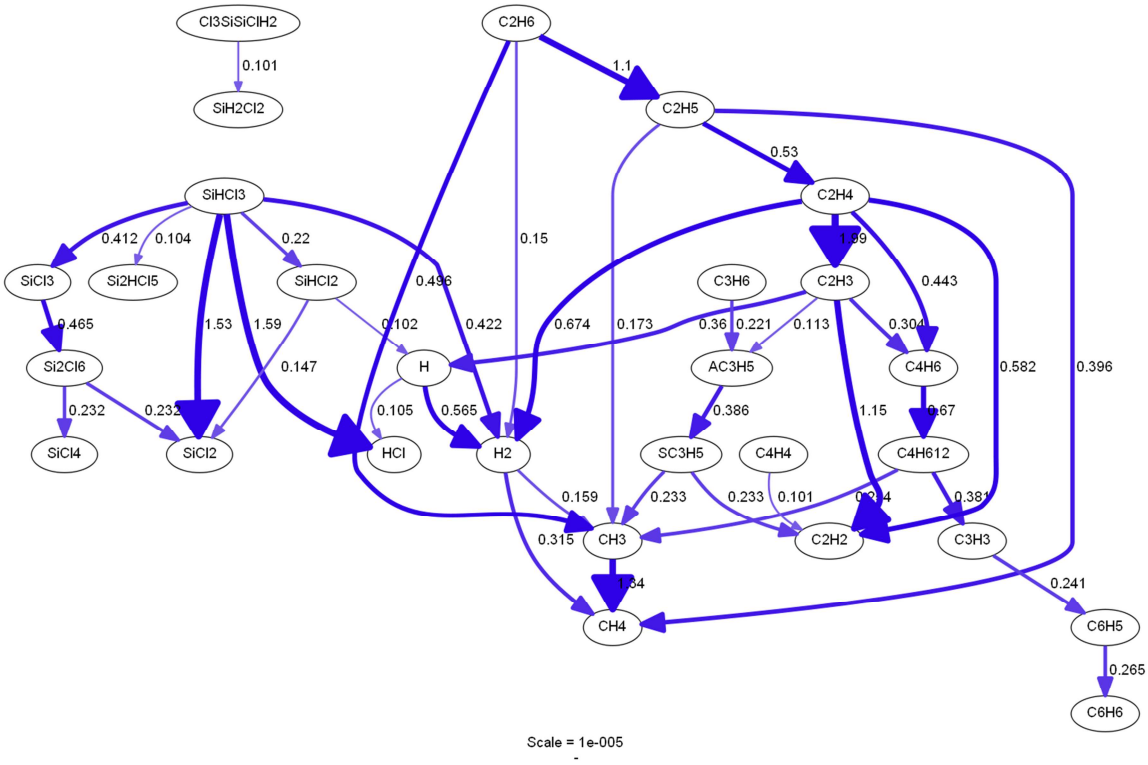


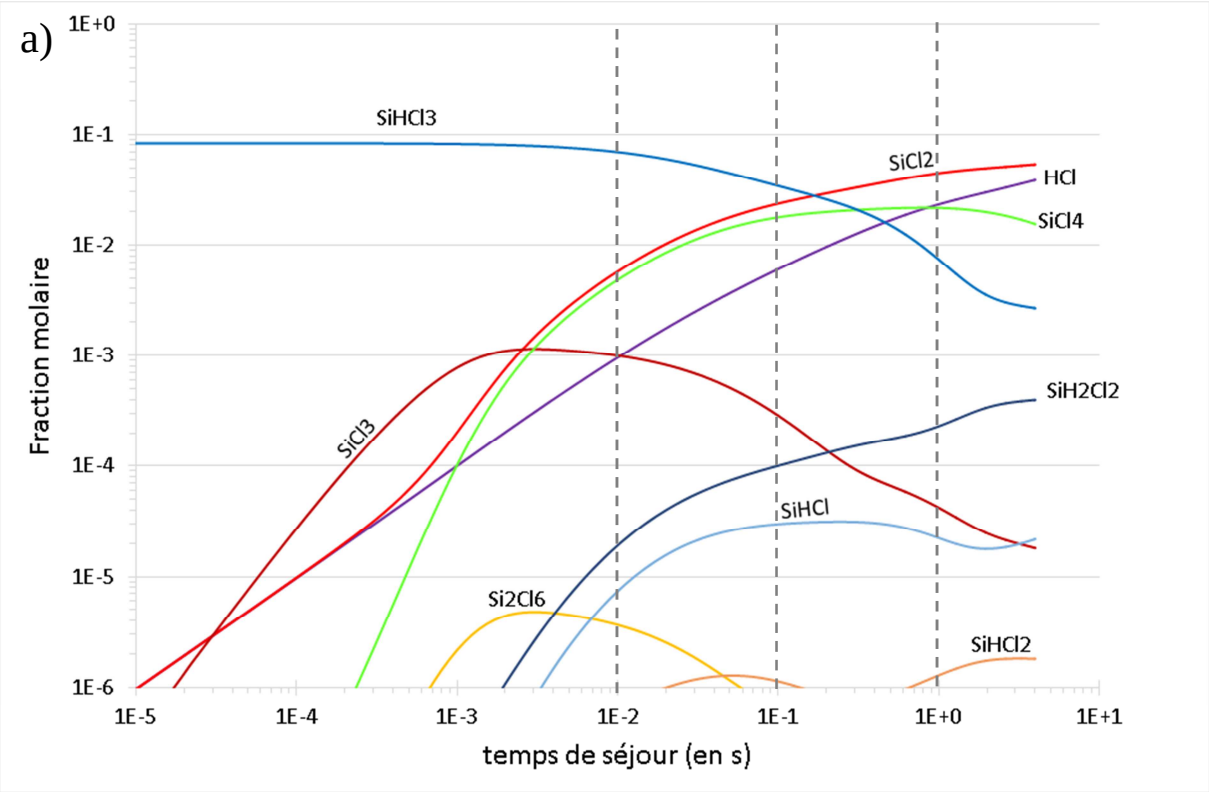
Figure IV.27 – Analyse des flux réactionnels nets de H à T=1050°C, t_s=0,1s P_{totale}=2kPa et composition initiale α=10 et C/Si_{gaz}=3. Seuls les flux nets supérieur à 10% de l'échelle sont représentés.

Cette étude de la décomposition des réactifs initiaux montre à basse température, une prédominance des mécanismes radicalaires. En revanche, à plus haute température, les mécanismes unimoléculaires prennent le dessus. La prédominance à basse température des réactions radicalaires sur les réactions unimoléculaires s'explique en partie par la gamme de pression relativement basse étudiée et son effet négatif sur les cinétiques de ces dernières.
Notons que les réactions de métathèse permettent de former les radicaux $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet}CH_3$ dès les basses températures. Le radical $^{\bullet}H$ à l'origine de ces réactions est formé via la décomposition unimoléculaire de $^{\bullet}C_2H_5$ et la réaction de métathèse de $^{\bullet}CH_3$ avec H_2 à basse température puis $SiHCl_2$ et C_2H_3 à haute température.
Au cours de l'évolution en fonction de la température, les concentrations des espèces comme CH_4, C_2H_2, $SiCl_4$ et $SiCl_2$ ne font qu'augmenter avec la température et l'analyse des flux réactionnels ne montre pas de réaction de décomposition de ces espèces. Au contraire, des espèces comme C_3H_6, C_2H_6, C_2H_4 (classées par ordre croissant de température de début de décomposition) et $SiCl_3^{\bullet}$ voient leur concentration augmenter puis diminuer avec la température.

iii. Modèle 0D : Etude en fonction du temps de séjour

L'évolution du mélange de référence à P_{totale}=2kPa et T=970°C est à présent étudiée en fonction du temps de séjour. Les évolutions des fractions molaires des différentes espèces sont présentées à la figure IV.28.

Aux temps de séjour inférieurs à 10^{-3}s, bien que la décomposition de $SiHCl_3$ ne soit pas très avancée, des quantités significatives de $SiCl_3^{\bullet}$, $SiCl_2^{\bullet\bullet}$, HCl et $SiCl_4$ sont observées et $SiCl_3^{\bullet}$ est le produit majoritaire. Dans la phase carbonée, la décomposition de C_3H_8 ne semble pas plus avancée, même si des quantités significatives des radicaux $CH_3^{\bullet}$, $C_2H_5^{\bullet}$, $H^{\bullet}$ et d'espèces stables, comme CH_4, C_2H_4, C_3H_6 et C_2H_6, sont observées.



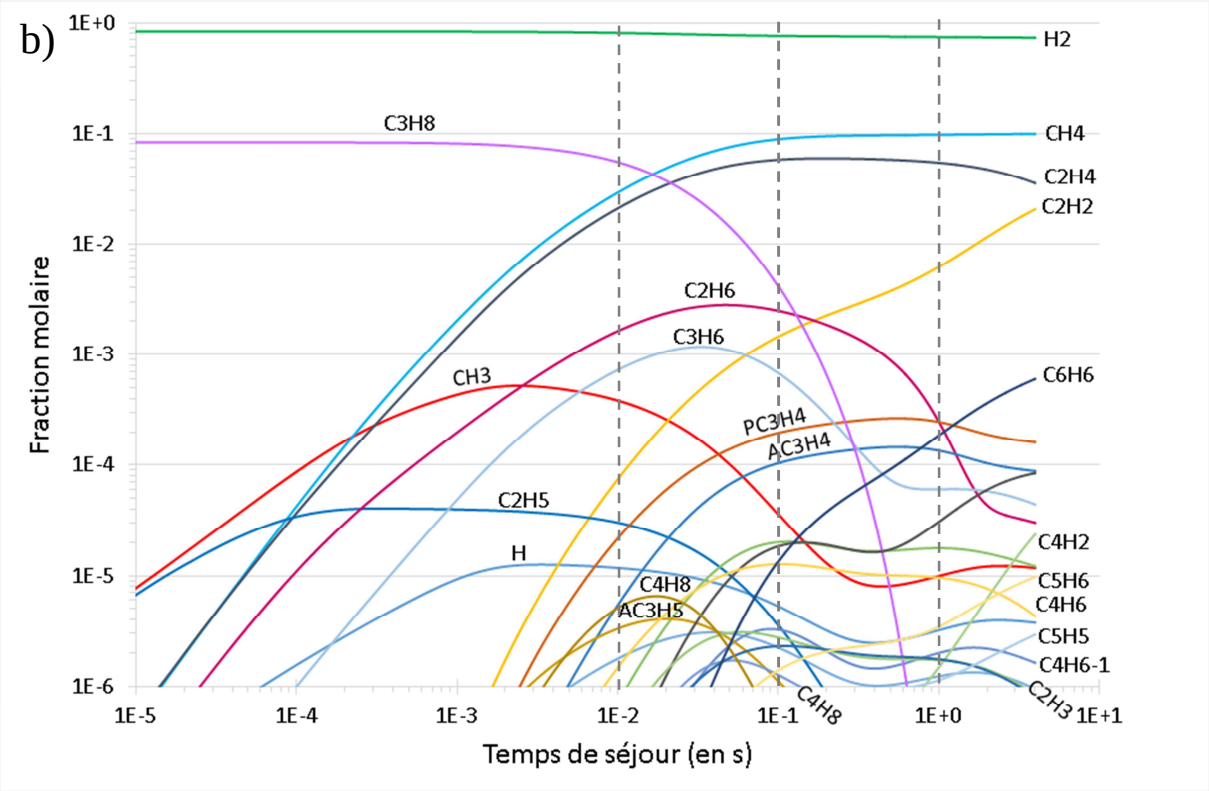


Figure IV.28 – évolution des fractions molaires des a) espèces chlorosiliciées et HCl, b)espèces carbonées et H_2 et $H^{\bullet}$, en fonction du temps de séjour en zone chaude isotherme à T=970°C, P_{totale}=2kPa, pour le mélange de référence à α=10 et C/Si_{gaz}=3.

Aux temps de séjour proches de 10^{-2}s, la décomposition des précurseurs initiaux devient significative et débute alors une profonde évolution de la composition du mélange. On observe

une décroissance de la quantité des espèces comme $^{\bullet}SiCl_3$, $^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}C_2H_5$ et $^{\bullet}H$, formées aux temps de séjour les plus faibles. Les concentrations de $SiHCl_3$ et $^{\bullet}SiCl_3$ poursuivent leur diminution au profit de celles de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$, HCl et $SiCl_4$ même si celle de cette dernière espèce finit par diminuer au-delà de 1s. Des hydrocarbures C_2H_6, C_3H_6, C_4H_8, $^{\bullet}C_3H_5$ et même C_2H_4, identifiés dès les premiers instants, voient leur concentration diminuer. Enfin, la proportion de C_2H_2, C_6H_6 et C_4H_6 croit de façon importante avec le temps de séjour.
On remarque ainsi que la nature des espèces carbonées formées en quantité significative à cette température est fortement dépendante du temps de séjour alors que cela ne semble pas être le cas des espèces chlorosiliciées.

Afin de décrire les mécanismes réactionnels associés à ces différents temps de séjour, les flux nets réactionnels sont présentés aux figures IV.29 et IV.30, respectivement pour des temps de séjour de 10^{-2} et 1s. Pour rappel, l'analyse des flux nets réactionnels à $t_s=10^{-1}$s a été présentée en figure IV.23.

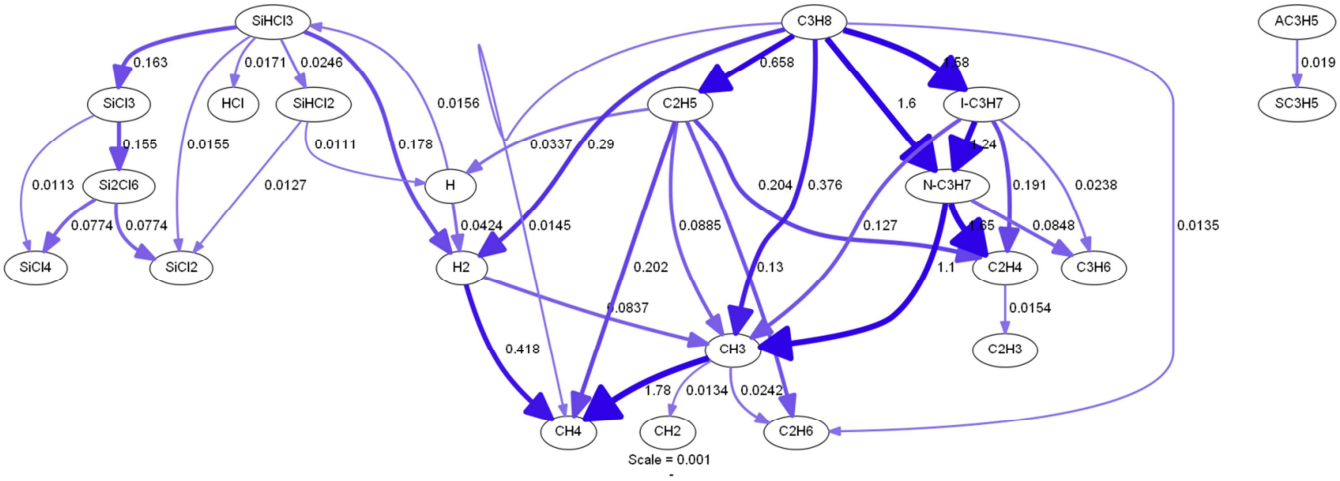


Figure IV.29 – Analyse des flux nets de H à T=970°, P_{totale}=2kPa, t_s=0,01s, α=10 C/Si_{gaz}=3. Seules les flèches associées à un flux net normalisé supérieur à 1% de l'échelle sont représentées.

A faible temps de séjour (t_s=0,01s figure IV.29), les réactions de métathèse sont privilégiées tels que la formation de $SiCl_3^{\bullet}$ à partir de $SiHCl_3$ et la formation des radicaux $C_3H_7^{\bullet}$ à partir de propane.

Aux temps de séjour élevés (t_s=1s figure IV.30), les réactions unimoléculaires prennent le dessus avec la formation de $SiCl_2^{\bullet\bullet}$ et HCl, la formation de C_2H_2 à partir de C_2H_4 et $C_2H_3^{\bullet}$. Notons que la recombinaison du radical propargyl $C_3H_3^{\bullet}$ est à l'origine de la formation du benzène.

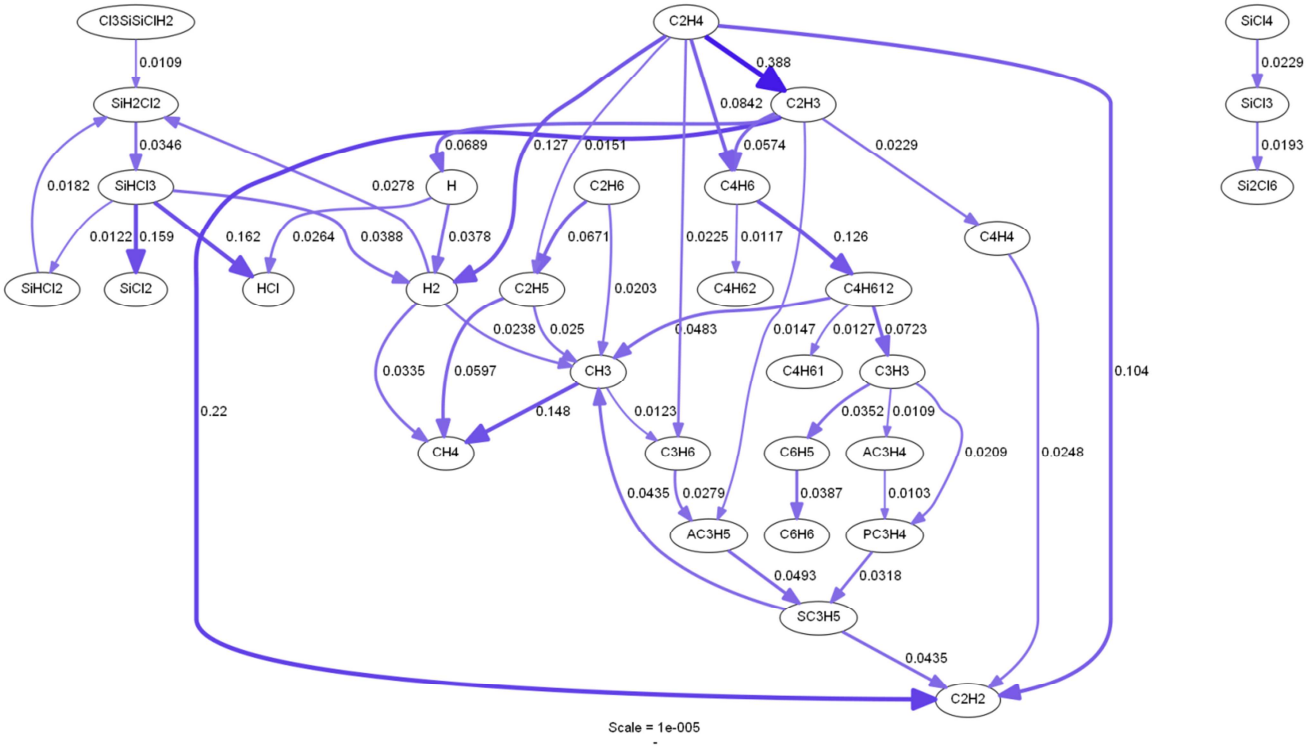


Figure IV.30 – Analyse des flux nets de H à T=970°, P_{totale}=2kPa, t_s=1s , α=10 C/Si_{gaz}=3. Seules les flèches associées à un flux net normalisé supérieur à 1% de l'échelle sont représentées.

iv. Modèle 0D : Etude en fonction de P°_{SiHCl3}

L'influence de la pression partielle de $SiHCl_3$ est évaluée à T=970°C (figure IV.31). L'augmentation simultanée de la pression partielle et du débit de C_3H_8, de la pression totale et du débit total dans les conditions de l'étude permettent de conserver le temps de séjour t_s=0,1s pour l'ensemble des conditions.

Avec P°_{SiHCl3}, une augmentation de la quantité d'espèces chlorosiliciées est observée. L'évolution des espèces carbonées est plus variable. Les quantités d'espèces carbonées C_2H_2, C_2H_4 et C_6H_6 diminuent, celle de C_3H_6 augmente tandis que celle de CH_4 reste stable. Les quantités de radicaux $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet}CH_3$ restent globalement stables alors que celles de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$, $^{\bullet}C_2H_5$ augmentent et celles de $^{\bullet}C_3H_3$ et $H^{\bullet}$ diminuent.

Ainsi les tendances constatées expérimentalement en sortie de réacteur (figure IV.12) sont reproduites par le calcul à l'exception de la diminution des concentrations de C_3H_8, C_2H_6 et C_3H_6.

Afin de mieux comprendre ces évolutions, l'analyse des flux nets a été réalisée pour deux pressions partielles de $SiHCl_3$, 60Pa (figure IV.32) et 400Pa (figure IV.33), appartenant respectivement au régime RCC3+RTM et RCC2 présentés en figure III.45.a.

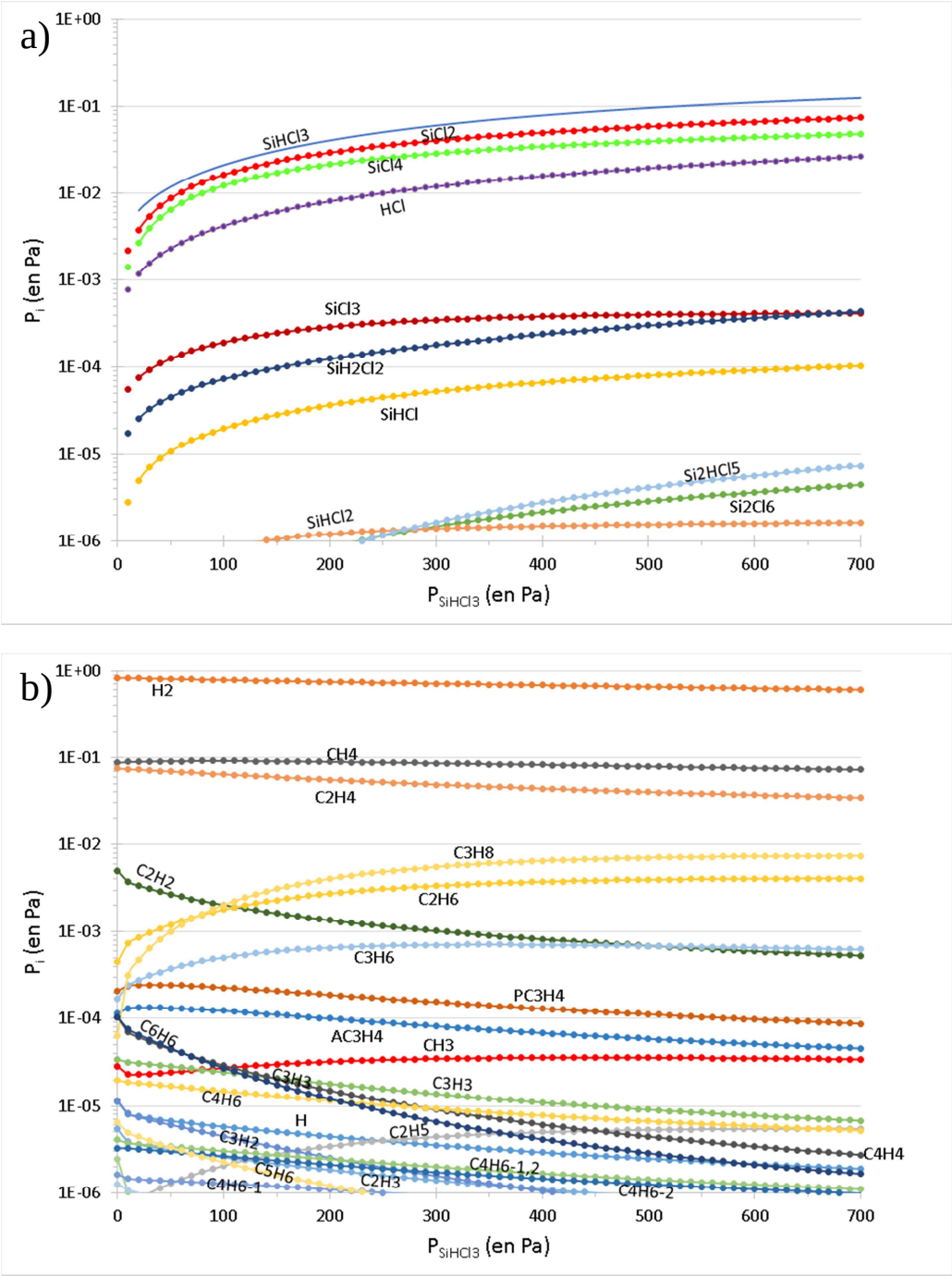


Figure IV.31 – Evolution des fractions molaires des différentes espèces à T=970°C, P_{totale}≈2kPa, t_s≈0,1s γ=10 et C/Si_{gaz}=variable pour différentes P°_{SiHCl3} initiales . Les conditions de variations de la pression partielle de $SiHCl_3$ sont similaires à celles étudiées expérimentalement pour l'étude de l'ordre partiel vis-à-vis de P°_{SiHCl3} (figure III.16)

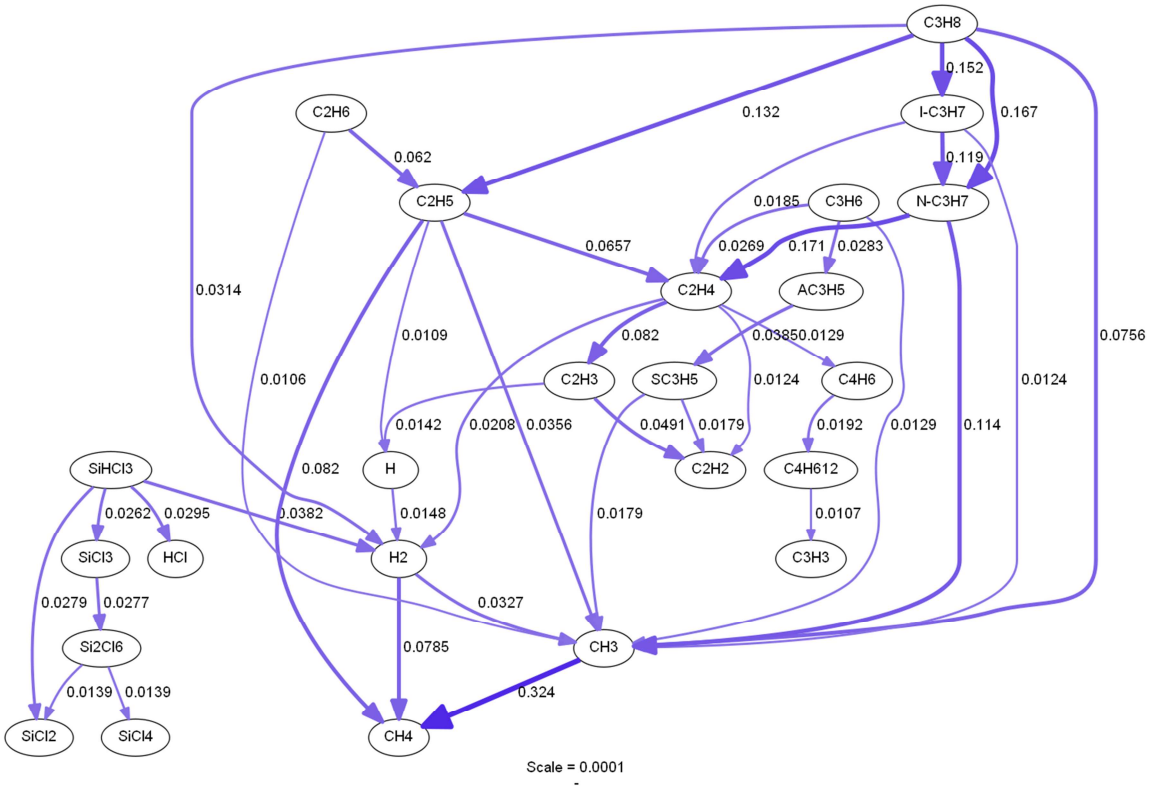


Figure IV.32 – Analyse des flux réactionnels nets de H à P°_{SiHCl3}=60Pa, T=970°C, t_s≈0,1s P_{totale}≈2kPa et composition initiale γ=10 et C/Si_{gaz}=9. Cette composition correspond à celle étudiée expérimentalement en fonction de la température à la figure III.37. Seuls les flux nets supérieur à 1% de l'échelle sont représentés.

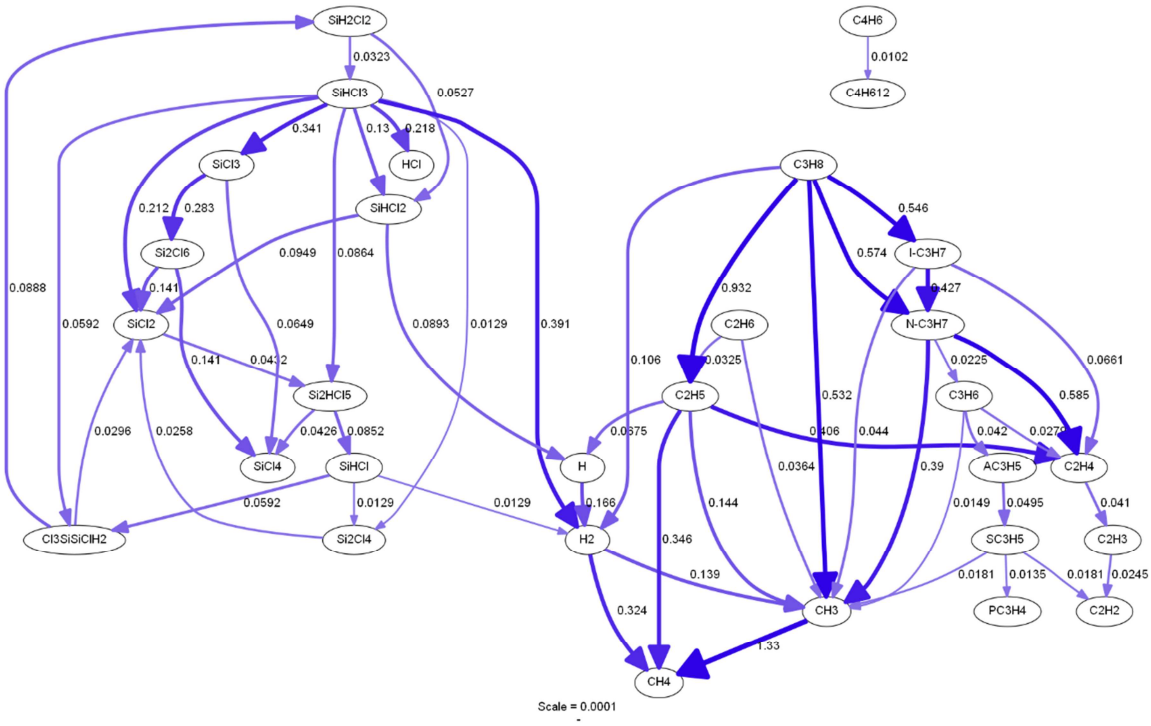


Figure IV.33 – Analyse des flux réactionnels nets de H à P°_{SiHCl3}=400Pa, T=970°C, t_s≈0,1s P_{totale}≈2kPa et composition initiale γ=10 et C/Si_{gaz}=6. Seuls les flux nets supérieur à 1% de l'échelle sont représentés.

A faible P°_{SiHCl3}, les flux nets de formation de $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ à partir de $SiHCl_3$ (respectivement via une réaction de métathèse avec $^{\bullet}H$ et une décomposition unimoléculaire) sont à peu près similaires. Les flux les plus importants sont issus de la décomposition de C_3H_8 selon des réactions de métathèse et de décomposition unimoléculaire. Le flux le plus important de formation de $^{\bullet}H$ est obtenu via la réaction de décomposition unimoléculaire de C_2H_4 et des réactions bimoléculaires de $^{\bullet}CH_3$ avec H_2 (25% du flux de H_2 vers $^{\bullet}H$) et $^{\bullet}SiCl_3$ avec H_2 (65% du flux de H_2 vers $^{\bullet}H$). Le flux direct principal de consommation de $^{\bullet}H$ est observé à partir de $SiHCl_3$ (68% de $0{,}98.10^{-4}$) alors que le flux associé à C_3H_8 est très faible (3%).
Avec l'augmentation de P°_{SiHCl3}, les flux nets de réaction augmentent fortement tant pour les espèces chlorosiliciées que carbonées. Il est logique d'observer une augmentation des réactions de décomposition unimoléculaire du fait de l'ajout de molécules de $SiHCl_3$ dans le mélange initial. Une augmentation du flux des réactions de métathèse est également observable : la consommation de $H^{\bullet}$ par métathèse avec C_3H_8 représente alors 4% alors que celle avec $SiHCl_3$ représente 90%. Elle semble soutenue par l'augmentation du flux de formation du radical $H^{\bullet}$ via la réaction de décomposition unimoléculaire de $SiHCl_2^{\bullet}$ et par l'augmentation significative du flux de $C_2H_5^{\bullet}$ vers $H^{\bullet}$, formé à partir de la réaction de décomposition unimoléculaire de C_3H_8. Ainsi, l'activation des mécanismes unimoléculaires entraine la formation d'hydrogène atomique, qui accentue les flux de réaction de métathèse.

A t_s=0,1s, l'augmentation de P°_{SiHCl3} entraîne la diminution de la quantité de $H^{\bullet}$ en phase gazeuse (figure IV.31.b) alors que les flux nets associés à sa formation augmentent de façon importante. Ainsi, il semble curieux de trouver une quantité de C_3H_8 plus importante en phase gazeuse alors que les flux nets de décomposition de C_3H_8 sont plus élevés à forte pression partielle de $SiHCl_3$. Cela semble lié à une cinétique de décomposition décalée vers des temps de séjour plus élevés. Un essai réalisé avec un temps de séjour plus élevé (t_s=0,2s non présenté ici) montre une diminution de la quantité de C_3H_8 avec la pression partielle de $SiHCl_3$.
La consommation de $H^{\bullet}$ s'effectue selon des réactions en parallèle avec $SiHCl_3$ et avec C_3H_8 :

$$SiHCl_3 + {}^{\bullet}H \rightarrow {}^{\bullet}SiCl_3 + H_2$$

$$C_3H_8 + {}^{\bullet}H \rightarrow N\text{-}{}^{\bullet}C_3H_7 + H_2$$

$$C_3H_8 + {}^{\bullet}H \rightarrow I\text{-}{}^{\bullet}C_3H_7 + H_2$$

Au regard de l'étude de l'évolution du mélange de référence en fonction du temps de séjour (figure IV.28.a), on constate que $^{\bullet}SiCl_3$ est formé aux très faibles temps de séjour ($t_s<10^{-2}$s) via $H^{\bullet}$. D'après l'analyse des flux détaillés en sens direct, cette réaction est la voie de consommation majoritaire de $H^{\bullet}$ comme nous l'avons souligné dans l'étude précédente. Cette dernière réaction de consommation de $H^{\bullet}$ est donc la plus rapide. Ainsi, lorsque la pression partielle de $SiHCl_3$ est élevée, la première réaction va consommer majoritairement l'hydrogène atomique aux très faibles temps de séjour, ce qui va alors limiter la décomposition du propane et la décaler vers des temps de séjour plus élevés, certainement au moment où le mécanisme de décomposition unimoléculaire de $SiHCl_3$ prend le dessus sur le mécanisme radicalaire. Ceci permet d'expliquer le ralentissement de l'avancement des réactions de décomposition du propane et des espèces qui en découlent lorsque P°_{SiHCl3} augmente.

Pour terminer sur l'influence de P°_{SiHCl3}, une étude numérique est effectuée en fonction de la température pour un mélange initial composé d'une faible pression partielle de $SiHCl_3$ (figure

IV.34), identique à celle dont les flux nets sont représentés en figure IV.32 et qui a été étudiée expérimentalement (figure III.37 et IV.21.A).
Par rapport à l'étude de la composition de référence (figure IV.24), la diminution de la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ se traduit par un décalage vers les basses températures de l'évolution des espèces carbonées, visibles notamment au niveau des maxima de concentration de C_2H_4 et CH_4. L'explication proposée est la même que précédemment évoquée : la réaction de consommation de $^{\bullet}H$ s'effectue selon des réactions agissant en parallèle. Si la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ est abaissée par rapport au mélange de référence, la quantité de $H^{\bullet}$ consommée par la réaction de métathèse avec celle-ci est alors limitée, de sorte que la quantité de C_3H_8 décomposé à partir de $^{\bullet}H$ augmente.

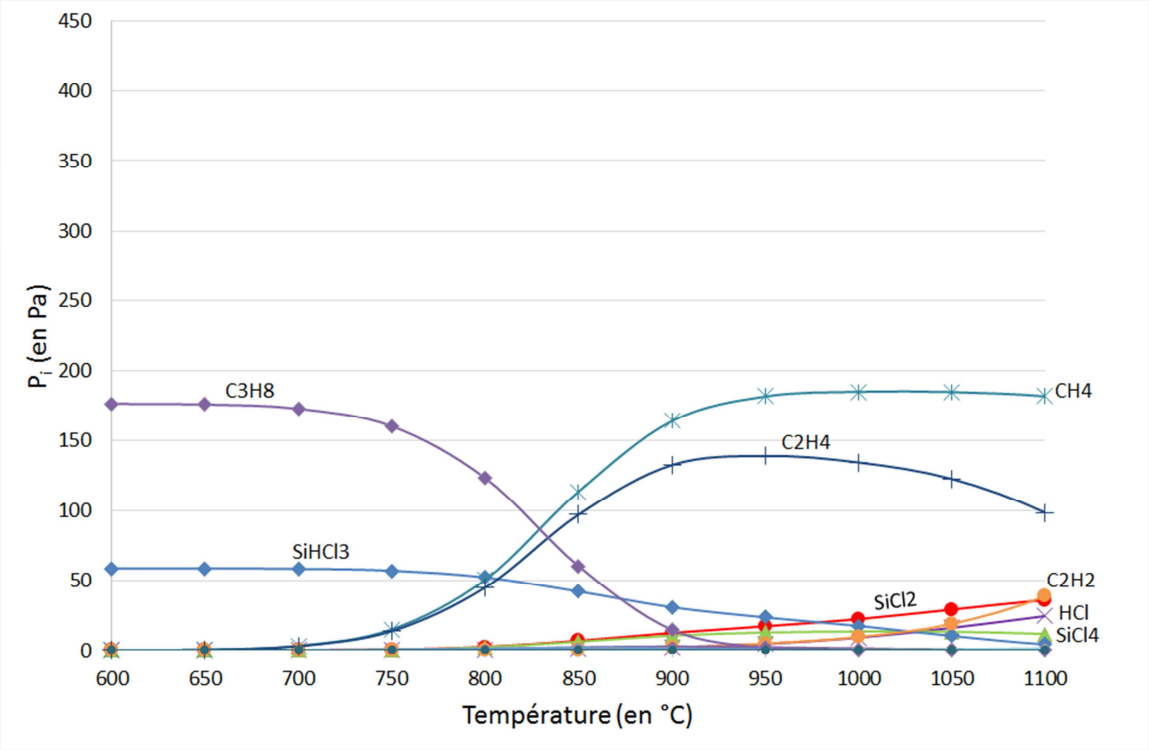


Figure IV.34 – Evolution de la pression partielle des différentes espèces à différentes températures, à P_{totale}=2kPa, t_s≈0,1s et une composition égale à α=30 et C/Si_{gaz}=9. Ces conditions sont identiques à celles étudiées expérimentalement en IR à la figure IV.20.a et en cinétique à la figure III.37.

v. Modèle 0D : Etude en fonction de P°_{C3H8}

L'influence de la pression partielle de C_3H_8 est évaluée à T=970°C et t_s=0,1s (figure IV.35). Lors de l'augmentation de P°_{C3H8}, la pression partielle de $SiHCl_3$ diminue, les pressions partielles de méthane et d'éthylène augmentent fortement et une quantité significative de benzène est visible aux plus fortes pressions partielles de propane. Les tendances observées expérimentalement sont retrouvées pour la plupart des espèces (figure IV.11). Cependant, à la différence des résultats expérimentaux, des quantités significatives d'espèces chlorosiliciées ($SiHCl_3$ et $SiCl_4$) sont toujours présentes aux plus fortes pressions partielles de propane. La quantité de HCl reste très faible (elle diminue légèrement de 20 à 10Pa avec P°_{C3H8}), alors qu'expérimentalement elle augmente significativement (jusqu'à 400Pa).

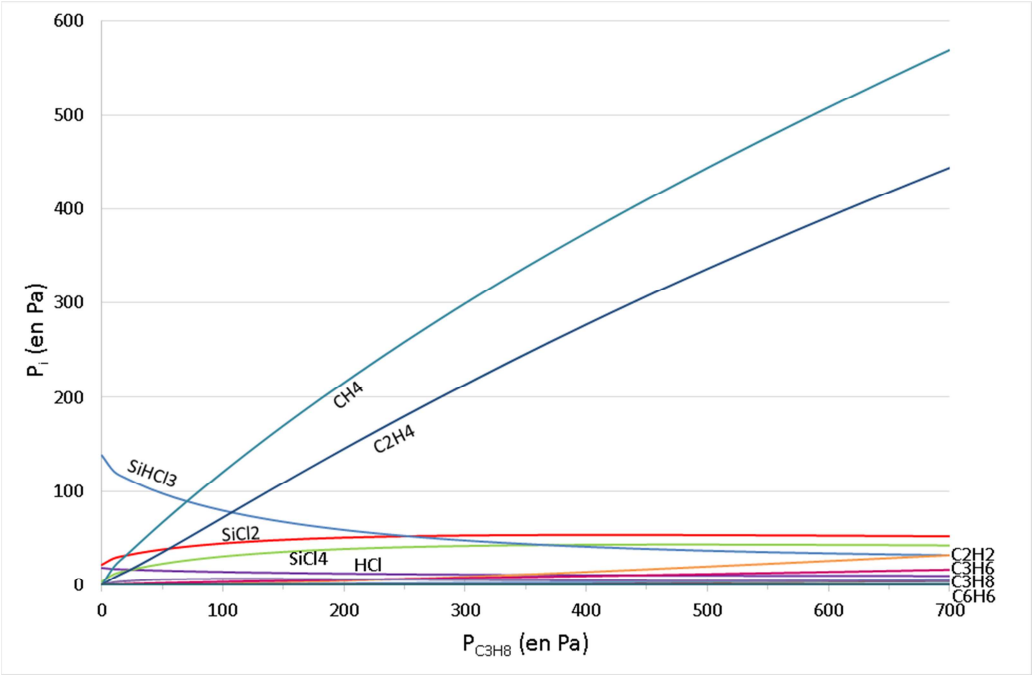


Figure IV.35 - Evolution des pressions partielles des différentes espèces à T=970°C, P_{totale}≈2kPa, t_s≈0,1s α=10 et C/Si_{gaz}=variable en fonction de P°_{C3H8} du mélange initial. Les conditions variations de la pression partielles de C_3H_8 sont similaires à celles étudiées expérimentalement en IR à la figure IV.12.

Afin de suivre l'évolution des espèces présentes en plus faible quantité, les fractions molaires sont tracées en échelle logarithmique en fonction de P°_{C3H8} (figure IV.36). A l'exception de $SiHCl_3$ et HCl, les quantités de la plupart des espèces chlorosiliciées augmentent légèrement avec P°_{C3H8} puis se stabilisent, notamment celles des radicaux $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet\bullet}SiCl_2$. En revanche, l'ensemble des fractions molaires des espèces carbonées augmentent avec P°_{C3H8}, à l'exception de celle de C_3H_8.

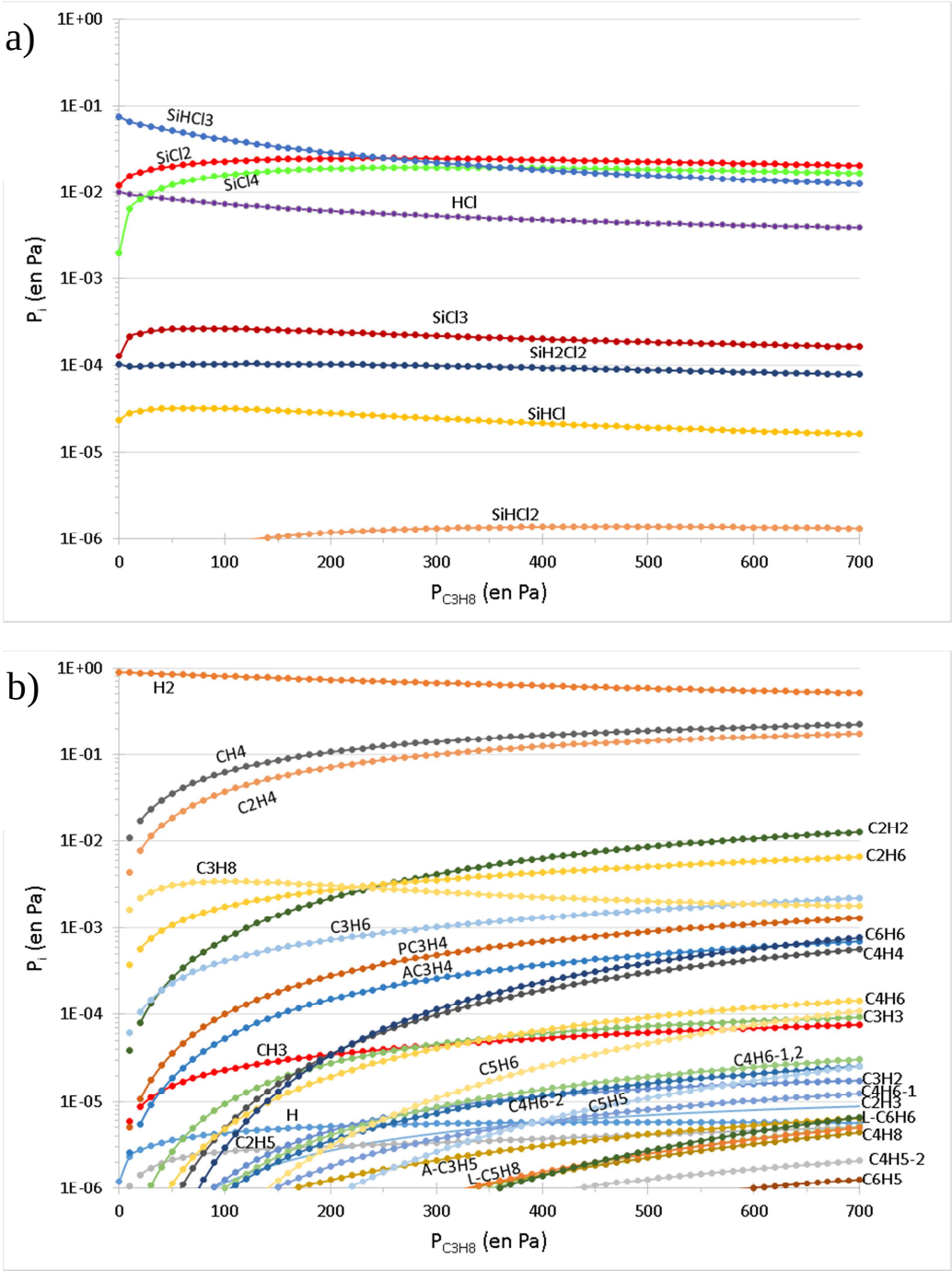


Figure IV.36 – Evolution des fractions molaires des différentes espèces a)chlorosiliciées b) carbonées à T=970°C, P_{totale}≈2kPa, t_s≈0,1s α=10 et C/Si_{gaz}=variable en fonction de P°_{C3H8} du mélange initial. Les variations de la pression partielle de C_3H_8 sont similaires à celles étudiées expérimentalement pour l'étude de l'ordre partiel vis-à-vis de P°_{C3H8} (figure IV.11).

Afin de mieux comprendre ces évolutions, l'analyse des flux nets a été réalisée pour deux pressions partielles de C_3H_8, égales à 40Pa (figure IV.37) et 500Pa (figure IV.38), appartenant respectivement au régime RCC2 et au régime RCC3+RTM (figure III.45.b).

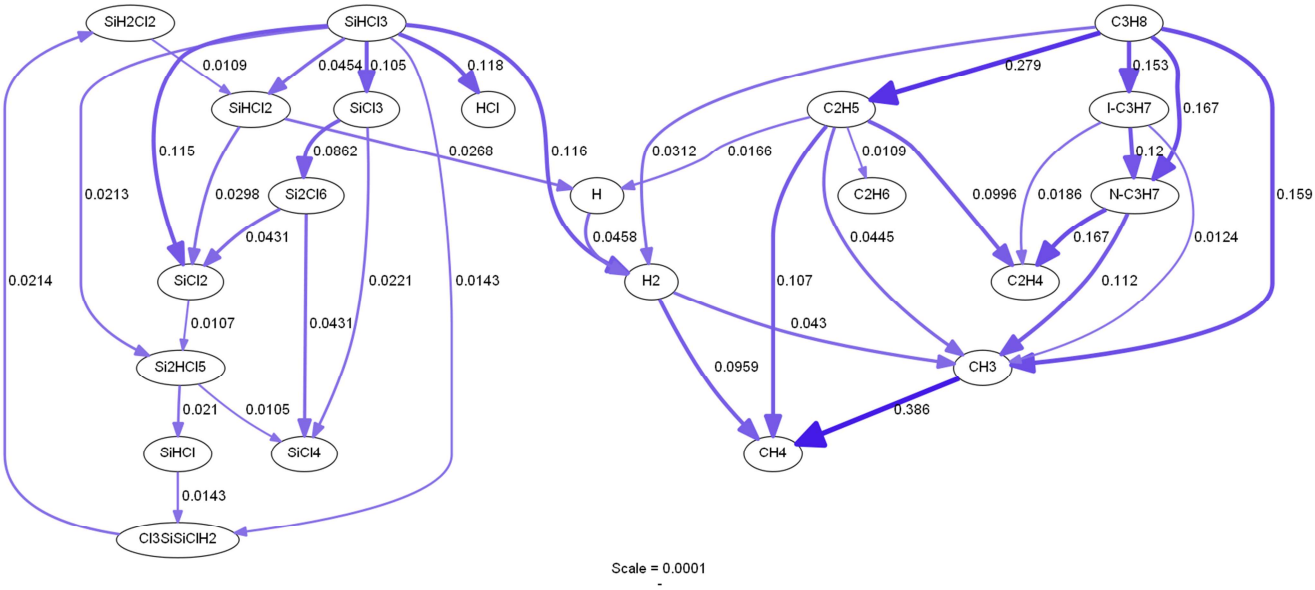


Figure IV.37 – Analyse des flux réactionnels nets de Si, C et H à P°_{C3H8}=40Pa, T=970°C, t_s≈0,1s P_{totale}≈2kPa et composition initiale α=10 et C/Si_{gaz}=1,4. Seuls les flux nets supérieur à 10% de l'échelle sont représentés.

A faible P°_{C3H8} (figure IV.37), les flux de décomposition des précurseurs initiaux sont répartis à parts égales entre réactions de décomposition unimoléculaire et réactions de métathèse, tant pour le système chlorosilicié que pour le système carboné. Ainsi, la voie de décomposition du propane est similaire à celle observée dans la précédente étude à forte pression partielle de $SiHCl_3$. En revanche, le mécanisme de décomposition de $SiHCl_3$ a changé (la voie de décomposition radicalaire était privilégiée à forte P°_{SiHCl3}).
La formation du radical $^{\bullet}H$ s'effectue via la réaction de décomposition unimoléculaire de $^{\bullet}C_2H_5$ (flux net de $0{,}0166.10^{-4}$), de $^{\bullet}SiHCl_2$ (flux net de $0{,}0268.10^{-4}$) et également par réaction de métathèse entre H_2 et $^{\bullet}SiCl_3$ (90% du flux de H_2 vers $H^{\bullet}$) ou $^{\bullet}CH_3$ (9% du flux de H_2 vers H). L'hydrogène atomique est consommé à 95% par $SiHCl_3$ et 2% par C_3H_8 pour former H_2.

L'augmentation de P°_{C3H8} (figure IV.38) provoque une diminution des flux de décomposition de $SiHCl_3$ en comparaison avec ceux observés à plus faible P°_{C3H8} (figure IV.37). Cette diminution de flux est reliée à la stabilisation des fractions molaires des espèces chlorosiliciées (figure IV.37.a). Le flux lié à la réaction de métathèse entre $SiHCl_3$ et $^{\bullet}H$ pour former $^{\bullet}SiCl_3$ est à présent deux fois supérieur à celui lié à la réaction de décomposition unimoléculaire de $SiHCl_3$ conduisant à la formation de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ et HCl : la voie radicalaire est privilégiée dans la décomposition de $SiHCl_3$.
Logiquement, l'augmentation de P°_{C3H8} provoque une nette croissance du nombre d'espèces carbonées et des flux réactionnels associés. Le mécanisme de décomposition de C_3H_8 est également dominé par les réactions radicalaires : la formation des radicaux propyl $^{\bullet}C_3H_7$ présente des flux nets de $0{,}36.10^{-4}$ et $0{,}389.10^{-4}$, alors que la formation de $^{\bullet}C_2H_5$ et $^{\bullet}CH_3$ à partir de la décomposition unimoléculaire de C_3H_8 a un flux net de $0{,}316.10^{-4}$.

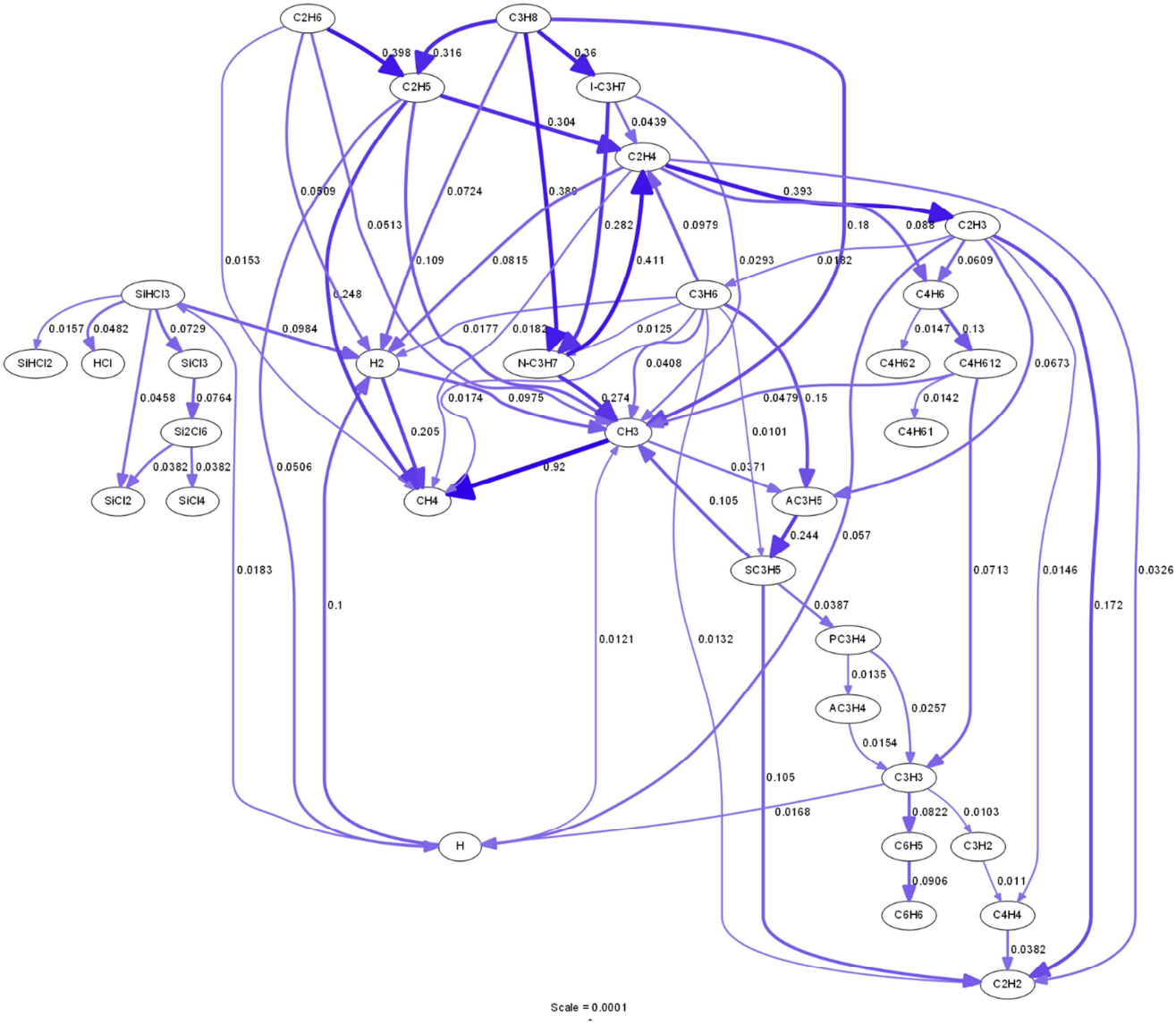


Figure IV.38 – Analyse des flux réactionnels nets de H à P°_{C3H8}=500Pa, T=970°C, t_s≈0,1s P_{totale}≈2kPa et composition initiale α=10 et C/Si_{gaz}=9. Seuls les flux nets supérieur à 1% de l'échelle sont représentés.

En complément des mécanismes réactionnels issus de C_3H_8 observés jusqu'à présent, de nouvelles voies réactionnelles apparaissent à partir de C_3H_6, C_2H_4 et C_2H_6.

La décomposition du C_3H_6 par métathèse avec $^{\bullet}H$ conduit majoritairement à la formation du radical allyl $^{\bullet}C_3H_5$ et de l'éthylène C_2H_4.

La décomposition de C_2H_6 par métathèse avec $^{\bullet}H$ (3% du flux net direct de $^{\bullet}H$ vers H_2) alimente la formation du radical éthyl $^{\bullet}C_2H_5$ (flux net supérieur à celui de C_3H_8), qui se décompose pour former majoritairement $^{\bullet}CH_3$ et C_2H_4.

C_2H_4 est majoritairement formé par la β-scission du propyl $^{\bullet}C_3H_7$. Comme nous venons de le souligner, l'éthylène est également formé à partir C_3H_6 et C_2H_6. C_2H_4 se décompose par métathèse pour former majoritairement le radical vinyl $^{\bullet}C_2H_3$ et $^{\bullet}H$ (87% du flux direct) et en plus faible quantité C_2H_2 et H_2. C_2H_4 est également l'espèce source dans la formation de butadiène C_4H_6 ($0{,}083.10^{-4}$) et $^{\bullet}H$ (73% de $0{,}057.10^{-4}$), via la réaction entre C_2H_4 et $^{\bullet}C_2H_3$.

C_2H_2 voit sa fraction molaire fortement augmenter avec P°_{C3H8}. La formation de C_2H_2 s'effectue majoritairement via la déshydrogénation du radical vinyle $^{\bullet}C_2H_3$ (à 97% par décomposition unimoléculaire) et via la décomposition du radical allyle $^{\bullet}C_3H_5$ (isomérisation puis décomposition

unimoléculaire). Ces deux espèces sont en majorité respectivement issues de la décomposition de C_2H_4 et C_3H_6.

Enfin, le benzène observé expérimentalement provient de la dimérisation du propargyl $^{\bullet}C_3H_3$, espèce issue d'une succession de réactions de déshydrogénation de C_3H_6 et du butadiène C_4H_6 (formé à partir de C_2H_4).

Ainsi, aux fortes pressions partielles de propane, la formation de nouvelles espèces telles que l'acétylène et le benzène est liée à la décomposition du propène et de l'éthylène. La décomposition de l'éthane alimente la production du radical méthyle.

Comme souligné dans l'étude des mécanismes de décomposition des précurseurs initiaux lors de l'augmentation de P°_{C3H8}, les flux associés à des réactions mettant en jeu l'hydrogène atomique ont augmenté. Le flux direct lié à la consommation de $H^{\bullet}$ pour former H_2 se répartit à 52% avec $SiHCl_3$, 24% avec CH_4 et 14% avec C_2H_4. La formation de l'hydrogène atomique est soutenue par des flux issus de $^{\bullet}C_2H_5$ ($0{,}0506.10^{-4}$), de $^{\bullet}C_2H_3$ ($0{,}057.10^{-4}$) et de $^{\bullet}C_3H_3$ ($0{,}0168.10^{-4}$), des espèces qui résultent entre autre de la décomposition de C_2H_6, C_2H_4 et C_3H_6. **Ainsi C_2H_4, C_3H_6 et C_2H_6 sont également à l'origine la formation d'hydrogène atomique et donc de l'augmentation de la part des mécanismes radicalaires dans la décomposition des précurseurs initiaux dans ces conditions de fortes P°_{C3H8}.**

Enfin, nous avons simulé l'influence de l'augmentation du ratio C/Si_{gaz} dans une étude en fonction de la température, en utilisant une pression partielle de C_3H_8 supérieure à celle du mélange de référence (figure IV.39).

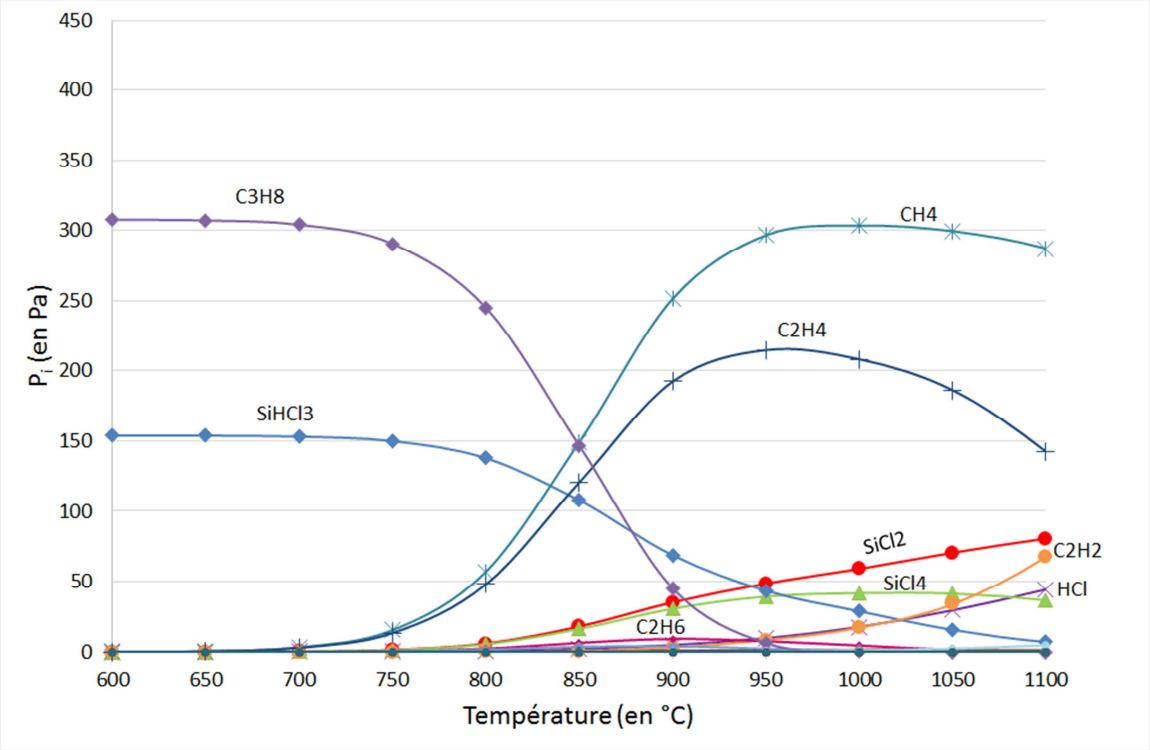


Figure IV.39 – Evolution de la pression partielle des différentes espèces à différentes températures, à P_{totale}=2kPa, t_s≈0,1s et une composition égale à α=10 et C/Si_{gaz}=6. Ces conditions sont identiques à celles étudiées expérimentalement en cinétique à la figure III.35.

Les quantités de produits carbonés ont augmenté et les évolutions en fonction de la température sont décalées vers les basses températures (bien visible sur les maxima de CH_4 et C_2H_4). Eu égard à l'analyse des mécanismes réactionnels associés à l'augmentation de la pression partielle de propane (figure IV.38), **le décalage vers les basses températures peut être associé à l'augmentation des flux de formation de l'hydrogène atomique et l'augmentation de la part du mécanisme radicalaire dans la décomposition des précurseurs initiaux**.

2. Synthèse et discussion des travaux de modélisation

Cette synthèse permet de réaliser la comparaison de l'ensemble des résultats expérimentaux en phase gazeuse et des résultats de modélisation, puis la comparaison de ces derniers avec les résultats de cinétique et de composition du dépôt présentés dans le chapitre III.

Le modèle Plugflow montre que la concentration de la plupart des espèces, à l'exception de celle des radicaux, reste constante depuis la sortie de la zone chaude réactionnelle jusqu'à température ambiante. La recombinaison des radicaux instables n'a qu'un impact limité sur la concentration des espèces gazeuses stables en sortie de réacteur. Ce résultat renforce la pertinence du suivi de l'évolution de la composition de la phase gazeuse par spectroscopie IRTF en configuration *ex situ*.
En illustrant un problème de recombinaison des radicaux chlorosiliciés en sortie de réacteur, le modèle Plugflow montre les limites de la base de données utilisée. Comme souligné précédemment, des travaux plus aboutis sur les cinétiques de condensation/polymérisation de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ permettraient de régler ce problème.
Les modèles sont limités à l'étude en phase homogène. La non-prise en compte des réactions hétérogènes et des phénomènes de transport pourrait sembler préjudiciable à la comparaison des résultats de modélisation avec les données expérimentales. On peut supposer que les réactions hétérogènes vont entrainer une modification de la composition de la phase gazeuse en consommant une partie des radicaux et en formant lors des réactions hétérogènes des produits gazeux comme HCl. Comme souligné à plusieurs reprises, dans les conditions d'élaboration explorées, l'influence des réactions hétérogènes sur l'évolution des pressions partielles des espèces gazeuses observées en sortie de réacteur est très limitée (voir l'influence du rapport S/V en figure IV.5). La non-prise en compte des phénomènes de transport peut modifier significativement la composition et l'évolution de la phase gazeuse, via des phénomènes de rétrodiffusion des espèces gazeuses vers les zones froides, en amont de la zone chaude du réacteur. En effet, la rétrodiffusion de radicaux accentue la proportion de réactions de métathèse en entrée de réacteur dans le mécanisme de décomposition de propane [Descamps 1999]. Les études de cinétique et de composition du solide étant réalisées à une position fixe en sortie de réacteur et non le long de la zone chaude isotherme, cet effet semble négligeable dans notre étude.

Avec le modèle 0D, les résultats expérimentaux et les calculs révèlent la présence des mêmes espèces stables en fonction de la température (figure IV.1 et IV.24). Leurs pressions partielles sont également très similaires, à l'exception de celle de HCl qui est beaucoup plus faible dans le cas de la modélisation. La modélisation du comportement en fonction du temps de séjour montre des similitudes importantes avec celle de l'influence de la température. Les mécanismes radicalaires sont actifs aux températures ou temps de séjour faibles et sont à l'origine de la présence de CH_4, C_2H_4, C_3H_6 et SiH_2Cl_2 en sortie de réacteur à basse température. Ces

mécanismes entrainent également la formation des radicaux $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet}CH_3$ en quantité importante. Dans ces conditions, leurs fractions molaires sont proches de leurs maxima alors que celles des précurseurs initiaux commencent à peine à diminuer (figure IV.28). Le radical $^{\bullet}H$ joue un rôle central dans l'activation des mécanismes radicalaires. Les hautes températures et les longs temps de séjour montrent l'activation des réactions unimoléculaires, à l'origine entre autres de la formation de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$. Les réactions radicalaires conservent un rôle important puisqu'elles sont à l'origine de la formation de C_2H_2 et de C_6H_6 à partir de C_2H_4.

Des simulations ont été réalisées en fonction de la température suite à un changement de pression partielle initiale de précurseur. Par comparaison avec les pressions partielles de référence, une diminution de la pression partielle de $SiHCl_3$ (figure IV.34) ou une augmentation de celle de C_3H_8 (figure IV.39), permettent de reproduire le décalage vers les basses températures des transitions de pression partielle, observé expérimentalement (IV.20).

Le radical $^{\bullet}H$ joue un rôle central dans l'activation des mécanismes radicalaires. Revenons sur les mécanismes de formation et de consommation de cette espèce.
Dans l'étude en fonction du temps de séjour (figure IV.28), la concentration en hydrogène atomique est très faible aux faibles temps de séjour puis augmente progressivement. L'analyse des flux nets réactionnels détaillés montre que l'hydrogène atomique est alors toujours formé par les espèces carbonées et qu'il est majoritairement consommé par la réaction de métathèse avec $SiHCl_3$.
La fraction molaire de $^{\bullet}H$ augmente lorsque P°_{SiHCl3} diminue et se stabilise lorsque P°_{C3H8} augmente.

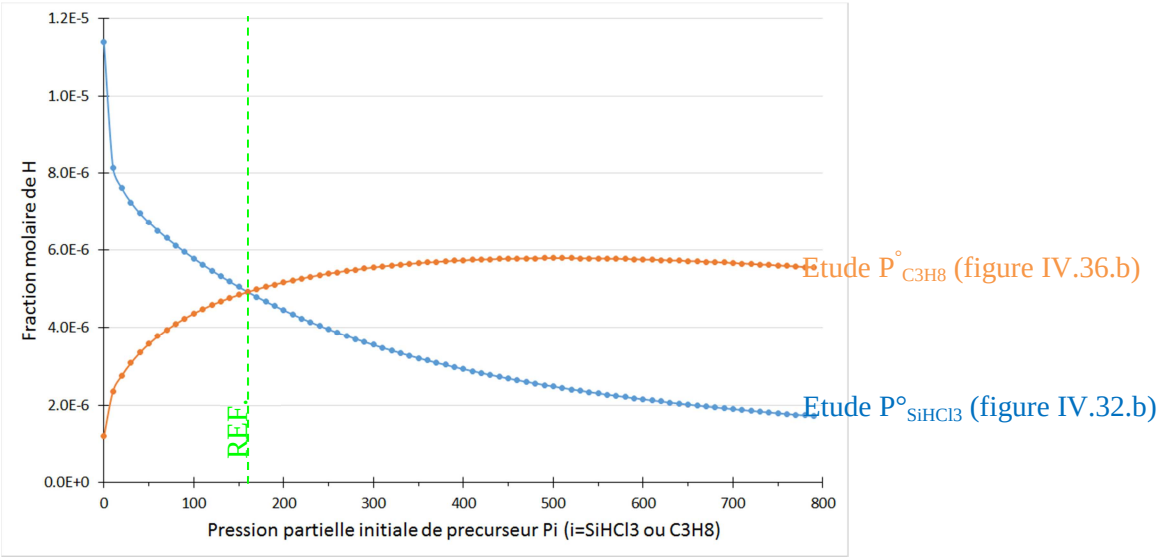


Figure IV.40 – Evolution de la fraction molaire de l'hydrogène atomique en fonction de la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ (courbe bleu), en fonction de la pression partielle de C_3H_8 (courbe orange).

A P°_{SiHCl3} égale à 60 Pa (figure IV.32), la production d'hydrogène atomique est assurée par la décomposition unimoléculaire de $^{\bullet}C_2H_5$, de $^{\bullet}C_2H_3$ et par la réaction de métathèse entre cette dernière et C_2H_4. Sa consommation se fait par la réaction de formation de H_2 via une réaction de métathèse avec $SiHCl_3$ (52%), C_2H_4 (14%), C_3H_8 (4%) et C_2H_6 (1%). Rappelons que dans ces conditions, $^{\bullet}C_2H_5$ est issu de C_2H_6 et C_3H_8, $^{\bullet}C_2H_3$ est issu de C_2H_4, qui vient lui-même de $^{\bullet}C_2H_5$,

C_3H_6 et $^{\bullet}C_3H_7$. Simultanément, la fraction molaire de C_2H_4 augmente tandis que celles de $^{\bullet}C_2H_5$, C_2H_6, C_3H_6 et C_3H_8 diminuent.
A P°_{SiHCl3} et P°_{C3H8} égales à 166 Pa (conditions de référence présentées en figure IV.23), la production d'hydrogène atomique est assurée majoritairement par la décomposition unimoléculaire de $^{\bullet}C_2H_5$. La réaction de métathèse entre $^{\bullet}SiHCl_2$ et HCl, la décomposition unimoléculaire de $^{\bullet}C_2H_3$ et la réaction de métathèse entre cette dernière et C_2H_4 fournissent le complément. La consommation de $^{\bullet}H$ se fait selon la réaction de formation de H_2 via une réaction de métathèse avec $SiHCl_3$ (81%), C_2H_4 (4%), C_3H_8 (5%) et C_2H_6 (1%).
A P°_{C3H8} égale à 500 Pa (figure IV.38), la production d'hydrogène atomique est assurée, comme à faible P°_{SiHCl3}, par la décomposition unimoléculaire de $^{\bullet}C_2H_5$, de $^{\bullet}C_2H_3$ et par la réaction de métathèse entre cette dernière et C_2H_4. Le flux direct de $^{\bullet}H$ vers H_2 a doublé comparativement à celui observé à P°_{SiHCl3}=60Pa. La répartition des réactions de métathèse contribuant à ce flux réactionnel est désormais de 77% suivant la réaction avec $SiHCl_3$, 14% avec C_2H_4, 4% avec C_3H_8, 3% avec C_2H_6 et enfin 1% avec C_3H_6.
Ainsi la production du radical $^{\bullet}H$ est assurée essentiellement par les espèces carbonées tandis que sa consommation se fait majoritairement via la réaction de métathèse avec $SiHCl_3$ pour former $^{\bullet}SiCl_3$. La décomposition de C_3H_8 s'effectue pour l'essentiel à basse température et faible temps de séjour selon des mécanismes radicalaires. **En consommant majoritairement l'hydrogène atomique, la présence de $SiHCl_3$ décale la décomposition de C_3H_8 vers des températures et des temps de séjour plus élevés.**

L'étude de l'influence de la pression partielle initiale de C_3H_8 (figure IV.36) et $SiHCl_3$ (figure IV.31) a été généralisée en simulant les conditions expérimentalement étudiées au cours des études d'ordre partiel (figure IV.11 et IV.12). L'augmentation du rapport C/Si_{gaz}, obtenue par le biais d'une diminution de la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ ou une augmentation de celle de C_3H_8, conduit à l'augmentation des fractions molaires de $^{\bullet}H$, C_2H_2, C_2H_4, $^{\bullet}C_3H_3$, C_4H_6 et C_6H_6 ainsi qu'à une diminution de celles des espèces chlorosilciées et HCl. Cependant, une nette différence apparait quant à l'évolution des espèces carbonées de première génération : **à ratio C/Si_{gaz} similaire, la diminution de P°_{SiHCl3} engendre une diminution de la quantité de $^{\bullet}C_2H_5$, C_2H_6, C_3H_6 et C_3H_8, alors que la concentration de ces espèces augmente avec P°_{C3H8}.**
Comme nous l'avons expliqué précédemment, une diminution de la pression partielle de $SiHCl_3$ limite la quantité de $^{\bullet}H$ consommée, d'où l'augmentation de la fraction molaire de $^{\bullet}H$ (figure IV.40). Cette augmentation bénéficie au mécanisme radicalaire de décomposition du propane. De ce fait, une diminution de la fraction molaire de C_3H_8 apparait. La réaction de métathèse entre l'hydrogène atomique et le propane conduit à la formation du radical propyl.
L'augmentation du flux net de formation du radical propyl explique l'augmentation de la fraction molaire de l'éthylène lorsque P°_{SiHCl3} diminue. Rappelons que le propyl se décompose pour former directement C_2H_4 et $^{\bullet}CH_3$.
L'origine de la diminution de C_3H_6 avec P°_{SiHCl3} est identique à celle de C_3H_8 puisque C_3H_6 est majoritairement décomposé via la réaction de métathèse avec $^{\bullet}H$.
$^{\bullet}C_2H_5$ est formé à partir de la décomposition unimoléculaire de C_3H_8. Une diminution de la pression partielle d'un des réactifs initiaux provoque une diminution de la cinétique de réaction unimoléculaire, qui dépend des chocs avec les autres molécules du gaz. Cela est vérifié avec la diminution du flux net de $^{\bullet}H$ entre C_3H_8 et $^{\bullet}C_2H_5$.
C_2H_6 apparait consécutivement à la réaction de métathèse entre $^{\bullet}C_2H_5$ et H_2. Une diminution de la production de $^{\bullet}C_2H_5$ suite à la réduction de P°_{SiHCl3} explique la diminution de la fraction molaire de C_2H_6.

L'apparition de ces espèces carbonées de première génération est liée en partie à l'évolution de la fraction molaire d'hydrogène atomique (figure IV.40).

Comparons à présent les résultats de modélisation avec les résultats de cinétique de dépôt et de composition du solide présentés au chapitre III. La condition de référence (T=970°C, à temps de séjour proche de 0,1s, α=10 et C/Si_{gaz}=3) correspond expérimentalement à la frontière RCC2 et RTM. Cette condition a été reproduite avec le modèle Plugflow (figure IV.22) et l'analyse des flux réactionnels est présentée en figure IV.23. Comme indiqué dans le chapitre II, la température réelle des gaz est difficile à obtenir dans nos conditions expérimentales et le calcul du temps de séjour associé à la définition d'une zone chaude réactionnelle arbitraire, est discutable. L'évolution du mélange de référence a donc été évaluée à différentes températures de gaz en zone chaude (figures IV.24 en pression partielle et IV.25 les fractions molaires en échelle logarithmique) et temps de séjour (IV.28).
La similitude entre les évolutions des espèces gazeuses issues de la partie expérimentale et celles provenant de la modélisation a été mise en évidence précédemment. Seule l'évolution des radicaux est ici reprise.
Dans la modélisation en fonction de la température (figures IV.24 et IV.25), l'apparition du régime RCC1 vers 800°C coïncide avec le début de la décomposition des précurseurs initiaux et la formation des radicaux $^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}C_2H_5$, $^{\bullet}C_3H_5$, i-$^{\bullet}C_3H_7$ (non visible car sa fraction molaire est de l'ordre de 10^{-7}) et n-$^{\bullet}C_3H_7$ (non visible car sa fraction molaire est de l'ordre de 10^{-9}) à partir de C_3H_8, ainsi que de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$, $^{\bullet}SiCl_3$ à partir de $SiHCl_3$.
La température de 900°C marque l'entrée dans le régime de dépôt RCC2 et correspond à un dépôt constitué de SiC et de silicium libre dont la quantité diminue avec l'élévation de température (figure III.5). La modélisation montre alors une évolution forte des espèces carbonées. Des espèces apparues à basse température voient leur fraction molaire fortement diminuée comme $^{\bullet}C_2H_5$, C_4H_8, C_2H_5, C_2H_6, $^{\bullet}CH_3$ tandis que $^{\bullet}H$, $^{\bullet}C_2H_3$, $^{\bullet}C_3H_2$ et $^{\bullet}C_3H_3$ apparaissent en quantité significative. Dans le système chlorosilicié, il n'y a pas de changement aussi important à l'exception de la disparition de Si_2Cl_6, la fraction molaire de $^{\bullet}SiCl_3$ diminuant légèrement tandis que celle $^{\bullet}SiHCl$ se stabilise. **Cela accrédite l'hypothèse précédemment formulée d'un régime RCC2 piloté par une évolution de la phase gazeuse carbonée**. Remarquons que dès 900°C, les quantités de $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet}CH_3$ atteignent des maxima.
Au-delà de 970°C, température qui marque l'entrée dans le régime de dépôt mixte RCC3+RTM et l'obtention d'un dépôt stœchiométrique (figure III.5), la quantité de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ poursuit son augmentation tandis que celle de $^{\bullet}SiCl_3$ diminue encore (le flux net de formation augmente avec la température mais les flux de décomposition pour former $SiCl_4$ et $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ augmentent encore davantage). Dans la partie carbonée du système gazeux, la fraction molaire de propane devient très faible. La reprise de la formation de $^{\bullet}CH_3$ est assurée par la décomposition de C_2H_6 et C_3H_6. La fraction molaire de $^{\bullet}C_3H_3$ continue d'augmenter avec la température grâce entre autre à la décomposition de C_2H_4 (figure IV.27). On assiste également à une augmentation de la concentration de $^{\bullet}H$ et HCl, espèces inhibitrices de dépôt [Lespiaux 1995].

Un nombre important d'espèces a été étudié dans ces travaux de modélisation en phase homogène et il semble possible maintenant de proposer une liste d'espèces dont les concentrations jouent un rôle important sur l'évolution des vitesses de dépôt décrite dans le chapitre III.
Il existe deux techniques générales pour simuler les réactions hétérogènes de dépôt par voie gazeuse [Kleijn 2007]. Dans la première, une réaction hétérogène est représentée par une

constante cinétique égale à la fréquence de collision des espèces (déduite de la théorie cinétique des gaz) avec la surface en croissance, pondérée par un coefficient ou probabilité de collage. Des calculs *ab initio* modélisent des réactions élémentaires décrivant un processus de surface réversible (adsorption/désorption) et en déduisent la probabilité de collage à partir de la résultante de ces deux processus. Ces études sont réalisées dans des conditions assez éloignées des nôtres (surface de croissance de type Si ou SiC_α) et se limitent généralement à l'étude d'un ou deux radicaux à cause du coût numérique des calculs [Jeong 1995] [Olander 1999] [Olander 2001] [Hall 2001] [Gou 2010] [Kalered 2013]. Ceci nous a amené à nous concentrer sur les mécanismes hétérogènes utilisant des coefficients de collage. Généralement, les coefficients de collage des radicaux sont plus élevés que ceux des espèces stables, du fait de leur plus grande réactivité [Masi 2001]. Ainsi les espèces telles que $^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ ont des coefficients de collage proches de l'unité tandis que C_2H_4 (2.10^{-2}) C_2H_2 (2.10^{-2}) et CH_4 (5.10^{-5}) présentent des valeurs nettement plus faibles [De Jong 1996]. Les espèces chlorosiliciées stables telles que $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 et $SiCl_4$ ont des coefficients de collage faibles mais leur valeur est fortement dépendante de la température : par exemple, $SiHCl_3$ a un coefficient de collage égal à 10^{-2} vers 220°C [Dillon 1995] et 10^{-4} à 1200°C [Narusawa 1994]. $^{\bullet}SiCl_3$ est rarement considéré en tant que précurseur effectif de dépôt en dehors des études sur le système CH_3SiCl_3/H_2 [Loumagne 1995 B] [Sone 2000]. $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ est communément considéré comme le précurseur effectif de silicium observé à partir des précurseurs chlorosiliciés comme SiH_2Cl_2 [Nagasawa 1993], $SiHCl_3$ [Motoyama 1990] [Yazdanfar 2015], $SiCl_4$ [Nishizawa 1978] [Wang 2009] et même à partir de CH_3SiCl_3 [Papasouilotis 1993]. Le mécanisme hétérogène proposé par Veneroni *et al.* ajoute l'espèce $^{\bullet}SiHCl$, à laquelle il associe la constante de vitesse d'adsorption la plus élevée parmi les espèces chlorosiliciées [Veneroni 2007]. Pour les précurseurs effectifs de C, la plupart des études s'accorde sur $^{\bullet}CH_3$ même si C_2H_2 est parfois lui aussi proposé (cf. chapitre I).

A partir des résultats de modélisation, examinons l'évolution des quantités de $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet}CH_3$, qui sont considérés respectivement comme les précurseurs effectifs de Si et de C dans le système CH_3SiCl_3/H_2, qui a été étudié dans des conditions très similaires à notre étude [Lespiaux 1995] [Loumagne 1995 B].

Dans les études de l'influence des pressions partielles initiales de précurseurs, la fraction molaire de $^{\bullet}SiCl_3$ augmente avec P°_{SiHCl3} (figure IV.31), de même que celle de $^{\bullet}CH_3$ avec P°_{C3H8} (figure IV.36). Cependant, la fraction molaire de $^{\bullet}SiCl_3$ varie peu avec l'augmentation de la pression partielle de C_3H_8, tandis que la pression partielle de $^{\bullet}CH_3$ est affectée par la pression partielle de $SiHCl_3$. La formation de cette espèce est assurée par la décomposition unimoléculaire de C_3H_8 ou du racial n-$^{\bullet}C_3H_7$ et est donc favorisée par l'augmentation de pression partielle de $SiHCl_3$. En revanche, la formation des radicaux propyl s'effectue selon des réactions de métathèse avec l'hydrogène atomique, d'où une diminution de la quantité de $^{\bullet}CH_3$ formé lorsque P°_{SiHCl3} augmente.

Le ratio des fractions molaires de $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}SiCl_3$ est tracé en fonction des pressions partielles initiales de précurseur (figure IV.41). La gamme de pression partielle permettant d'obtenir un dépôt stœchiométrique (rapport Si/C at. =1) est symbolisée par des rectangles. Ainsi, les ratios $^{\bullet}CH_3/^{\bullet}SiCl_3$ compris entre 0,15 et 0,25 permettent d'obtenir des dépôts de SiC pur.

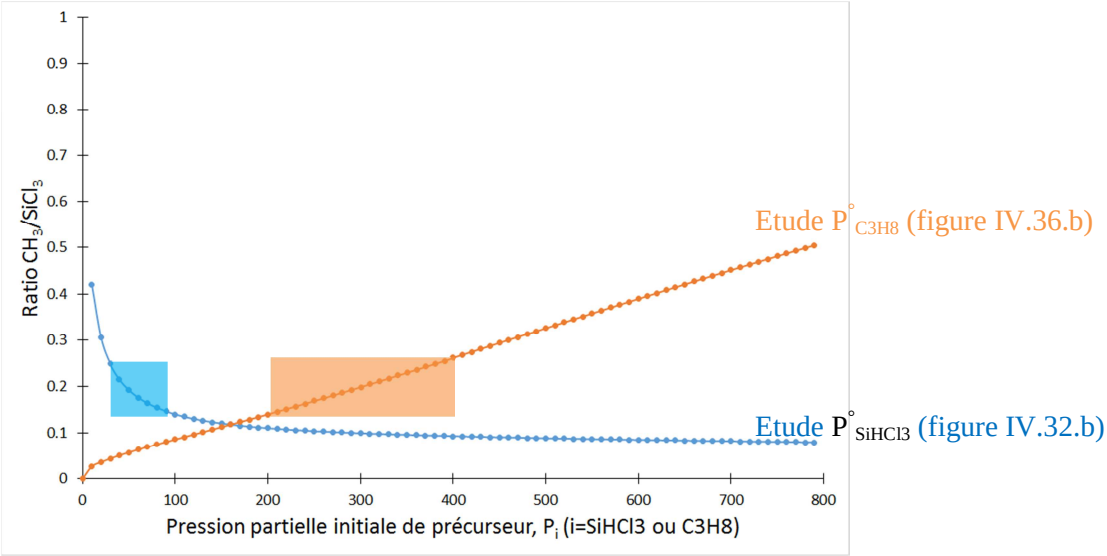


Figure IV.41 – A partir des résultats présentés aux figures IV.31 et IV.35, représentation de l'évolution du ratio $CH_3/SiCl_3$ en fonction de la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ (courbe bleue) et de la pression partielle initiale de C_3H_8 à P_{totale}=1,832+P_i, T=970°C, t_s≈0,1s. Les rectangles représentent la gamme de pression partielle initiale où le dépôt obtenu est stœchiométrique.

Passons à présent à l'influence de la température. La fraction molaire de $^{\bullet}SiCl_3$ augmente jusqu'à 900°C puis diminue au-delà (figure IV.25.b). Celle de $^{\bullet}CH_3$ augmente jusqu'à 900°C puis diminue légèrement jusqu'à 1000°C avant d'augmenter à nouveau avec la température (figure IV.25.a). Le ratio des fractions molaires de $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}SiCl_3$ est tracé en fonction de la température pour deux compositions initiales C/Si_{gaz} différentes (figure IV.42).

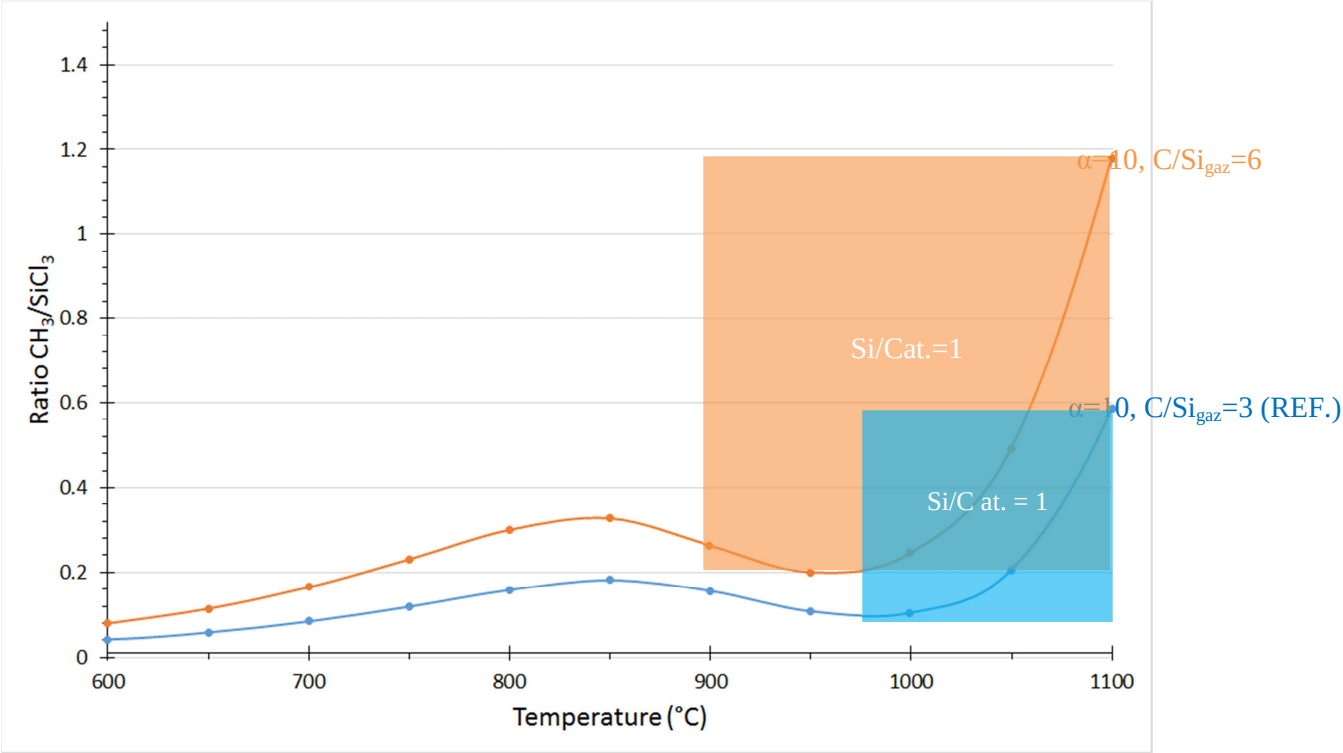


Figure IV.42 – Evolution à P_{totale}=2kPa et t_s≈0,1s du ratio $^{\bullet}CH_3/^{\bullet}SiCl_3$ en fonction de la température des gaz pour un mélange de composition de référence (α=10 et C/Si_{gaz}=3) déjà présenté à la figure IV.24 et d'un mélange plus riche en hydrocarbure (α=10 et C/Si_{gaz}=6) présenté à la figure IV.39. Les rectangles représentent les gammes de température et de ratio $^{\bullet}CH_3/^{\bullet}SiCl_3$ où le dépôt est stœchiométrique (figures III.5 et III.35).

Les ratios $^{\bullet}CH_3/^{\bullet}SiCl_3$ permettant d'obtenir des dépôts stœchiométriques sont désormais compris entre 0,1 et 1,2. Ces bornes dépassent largement celles définies dans l'étude précédente à 970°C (figure IV.41). On constate également que ce ratio évolue assez peu en fonction de la température entre 800 et 1050°C.
L'augmentation du ratio $^{\bullet}CH_3/^{\bullet}SiCl_3$ avec la température pourrait expliquer une augmentation de la vitesse de dépôt de SiC avec la température comme observé expérimentalement. Cependant, le maximum autour de 850°C est égal à la valeur observée à 1050°C et devrait permettre d'obtenir un dépôt de SiC pur ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Ainsi, l'excès de silicium constaté dans le dépôt en dessous de 970°C en régime RCC2 à partir de la composition de référence (figure III.4 et III.5) ne peut s'interpréter comme un déficit en $^{\bullet}CH_3$ dans la phase gazeuse, puisque celui-ci est présent en quantité important dès 800°C. **Il est possible que la cinétique hétérogène de $^{\bullet}SiCl_3$ pour former la liaison Si-Si soit supérieure à celle de $^{\bullet}CH_3$ pour former la liaison Si-C.**
Le changement de vitesse et de composition avec la température ne semble pas pouvoir s'expliquer uniquement à partir de l'intervention des radicaux $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}SiCl_3$. **La quantité importante de radicaux formés suggère l'intervention d'autres espèces dans le mécanisme hétérogène.**

$^{\bullet\bullet}SiCl_2$ est le produit chlorosilicié majoritaire aux hautes températures. Comme indiqué précédemment, la littérature lui attribue un coefficient de collage égal à 1, identique à celui de $^{\bullet}SiCl_3$. Cependant, pour s'adsorber sur un site tétraédrique <111>, la géométrie planaire de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ nécessite un réarrangement comme indiqué dans le chapitre I, ce qui est défavorable à la réaction hétérogène associée. Ce réarrangement n'est pas nécessaire pour $^{\bullet}SiCl_3$ qui a une configuration tétraédrique. Malgré des fractions molaires très supérieures par rapport à celle de $^{\bullet}SiCl_3$ et des autres espèces carbonées, qui laisseraient présager un excès de silicium dans le dépôt, **un dépôt stœchiométrique pourrait être obtenu à partir de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ du fait d'une limitation de sa cinétique d'adsorption**. **Nous faisons donc l'hypothèse que la probabilité de collage de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ est largement inférieure à 1.**

L'apparition de l'excès de C dans le dépôt coïncide expérimentalement avec la détection de benzène en sortie de réacteur (figure IV.11). Dans ces conditions, la modélisation montre **la formation du radical propargyl $^{\bullet}C_3H_3$, intermédiaire réactionnel du benzène. L'intervention de $^{\bullet}C_3H_3$ dans le mécanisme hétérogène pourrait expliquer l'excès de C retrouvé dans le dépôt**.

Comparons enfin les changements d'orientation préférentielle du dépôt et l'évolution des radicaux. L'orientation préférentielle <220> est observée dans des dépôts élaborés à basse température et avec des ratios C/Si_{gaz} élevés (figure III.41), tandis que l'augmentation de température favorise elle l'orientation préférentielle <111>. Des échantillons de longueur similaire à celle de la zone chaude réactionnelle ont été analysés par spectroscopie Raman (résultats non présentés ici) : les dépôts obtenus en entrée de zone chaude réactionnelle présentent des spectres Raman similaires à ceux des dépôts orientés <220> tandis que ceux formés au cœur et en sortie de zone chaude présentent des spectres identiques à ceux des dépôts orientés <111>. Ainsi, les faibles temps de séjour seraient favorables à l'orientation <220>.
Les résultats de modélisation montrent que $^{\bullet}SiCl_3$, $^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}C_2H_5$ et $^{\bullet}C_3H_5$ font partie des espèces majoritaires à basse température (figure IV.25) et faible temps de séjour (figure IV.28). Parmi les trois espèces carbonées, $^{\bullet}C_3H_5$ n'est présent qu'autour de 900°C et c'est un intermédiaire

réactionnel dans la formation de C_2H_2 (figure IV.26), dont l'apparition en sortie de réacteur (figure IV.2.b) marquait une forte augmentation de la vitesse de dépôt et était associée à la formation de SiC. Ainsi, **$^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet}C_3H_5$ pourraient être à l'origine de l'orientation préférentielle <220>.**
Les concentrations de ces espèces de première génération diminuent avec l'augmentation de la température ou du temps de séjour, remplacées par **$^{\bullet\bullet}SiCl_2$, $^{\bullet}C_2H_3$ et $^{\bullet}CH_3$** (figure IV.25). Ces espèces **pourraient alors jouer le rôle de précurseurs effectifs à haute température et temps de séjour élevés, et par ailleurs être responsables de l'orientation préférentielle <111> du dépôt.**

III. Synthèse de l'étude de la composition de la phase gazeuse

A partir de l'ensemble des résultats obtenus en phase homogène, il est possible de résumer l'évolution de la composition de la phase gazeuse à partir du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ (α=10 et C/Si_{gaz}=3) à T=970°C et P=2kPa sous la forme d'un mécanisme réactionnel (figure IV.43). Les évolutions des espèces chlorosiliciées et des hydrocarbures s'effectuent séparément. L'hydrogène atomique est à l'interface entre les deux systèmes.

Comme nous l'avons précédemment souligné, l'influence de certaines espèces semble se limiter à la phase homogène alors que d'autres pourraient intervenir dans des étapes hétérogènes. Nous souhaitons affiner cette analyse en examinant pour différentes espèces l'évolution de leur concentration en phase gazeuse en fonction des paramètres d'élaboration et de la composition du solide**.** Nous nous limiterons à la description des espèces stables suivies par IRTF à l'ambiante après la sortie du réacteur et à quelques intermédiaires instables dont le rôle clef a été souligné au cours de ce chapitre. Ainsi, **il est possible d'attribuer à ces espèces le rôle** :

- **d'intermédiaire réactionnel, qui une fois formé à partir des précurseurs initiaux, se décomposera à des temps de séjour ou des températures plus élevés.**
- **d'espèce stable dite « réservoir ».**
- **de précurseur effectif de dépôt.**
- **d'inhibiteur de dépôt.**

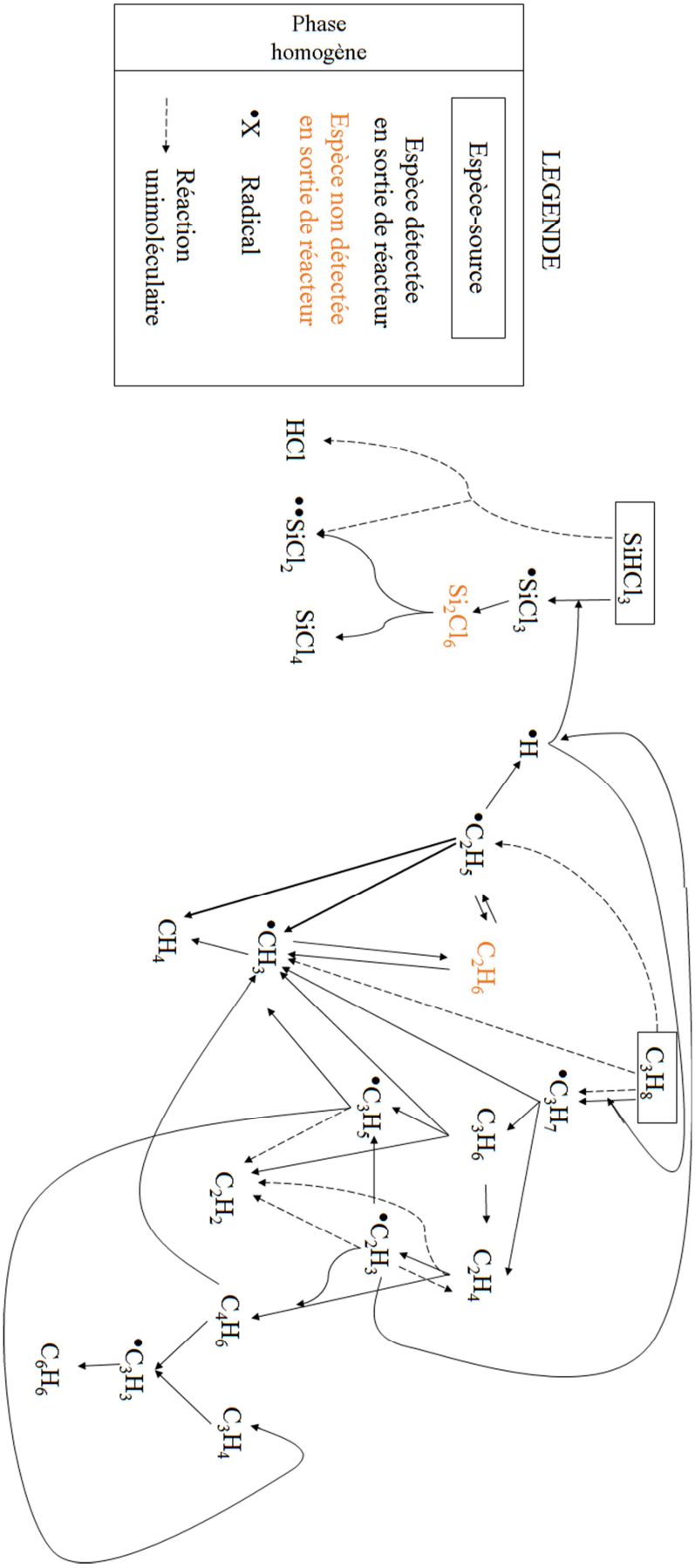


Figure IV.43 – Synthèse des résultats expérimentaux et de modélisation pour la description de l'évolution de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour, de la pression totale et de la température.

Le méthane CH_4 est l'espèce majoritaire issue de la décomposition du propane. D'après les études en fonction du temps de séjour, qu'elles soient expérimentales (figure IV.9) ou numériques (figures IV.28.b), cette espèce apparait aux temps de séjour très faibles à la suite de plusieurs réactions chimiques, que l'on qualifiera de 1ère génération. Le méthane se forme alors à partir des radicaux méthyl $^{\bullet}CH_3$ et éthyle $^{\bullet}C_2H_5$ qui réagissent par métathèse avec H_2. Les changements de pression partielle de CH_4 avec la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ (figure IV.12) sont limités alors que la pression partielle de CH_4 est proportionnelle à celle de P°_{C3H8} initiale (figure IV.11). Un changement de pente dans l'évolution de P_{CH4} en fonction de la température (figures IV.1 et IV.24) pourrait coïncider à la fois à la transition du régime RCC2 en RCC3+RTM et du dépôt de SiC+Si au dépôt de SiC pur. Les travaux numériques présentent CH_4 comme une espèce peu réactive à partir de laquelle aucun flux significatif de décomposition n'apparait dans les conditions étudiées. L'étude en fonction de la température entre 900 et 1050°C montre une disparition de $^{\bullet}C_2H_5$, $^{\bullet}C_3H_7$ et C_3H_8 (figure IV.25.b), entraînant une nette diminution du flux net de $^{\bullet}CH_3$ vers CH_4 (figures IV.26 et IV.27). **Ainsi, dans l'étude de l'influence de la température, le changement de pente de l'évolution de la pression partielle de méthane semble lié à l'évolution de ses intermédiaires réactionnels et non à sa décomposition.**

Les études expérimentales (figures IV.9) et numériques (IV.28.a, IV.29 et IV.30) en fonction du temps de séjour indiquent que le **tétrachlorosilane $SiCl_4$** est une espèce de première génération, issue de la réaction de métathèse entre le trichlorosilyle $^{\bullet}SiCl_3$ et $SiHCl_3$ et majoritairement via la réaction de dismutation de l'hexachlorodisilane Si_2Cl_6 (formé par la dimérisation de $^{\bullet}SiCl_3$. Dans les études de l'influence de la température, les mécanismes réactionnels aboutissant à sa formation sont très similaires (figure IV.1 et IV.25.b). Lors de l'étude de l'influence de la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ (figure IV.12 et IV.31.a), l'évolution de la pression partielle de $SiCl_4$ est proportionnelle à P°_{SiHCl3}. Dans l'étude expérimentale de l'influence de la pression partielle initiale de C_3H_8 (figure IV.11), la concentration de $SiCl_4$ augmente puis diminue jusqu'à disparaitre aux plus fortes valeurs de P°_{C3H8}, alors que la modélisation montre une stabilisation de la pression partielle de $SiCl_4$ (figure IV.35). L'écart peut s'expliquer par la consommation hétérogène de l'intermédiaire réactionnel $^{\bullet}SiCl_3$, point sur lequel nous reviendrons ultérieurement. Dans le cas de faibles ratio C/Si_{gaz} (figure IV.20.c pour la partie expérimentale), la diminution de pression partielle de $SiCl_4$ coïncide avec l'entrée dans le régime RTM+RCC3. Aux plus forts ratios C/Si_{gaz}, son absence en sortie de réacteur à haute température (figure IV.20.a), ainsi que celle des autres espèces chlorosiliciées, se traduit par un excès de carbone dans le dépôt (figure III.37). L'hypothèse précédemment avancée de la consommation de $^{\bullet}SiCl_3$ peut également expliquer cette évolution.

Ainsi l'évolution des pressions partielles de $SiCl_4$ et CH_4 ne semble pas liée directement aux changements de vitesse ou de composition du dépôt. Dans les mécanismes réactionnels, elles apparaissent comme des produits finaux. **Ces espèces à faible coefficient de collage sont donc considérées comme des réservoirs gazeux stables de C ou de Si, qui ne participent pas de façon significative aux dépôts dans les conditions étudiées.**

Bien que la pression partielle de **propène C_3H_6** reste faible (de l'ordre de la dizaine de Pa) dans les différentes études menées, les travaux numériques montrent que la décomposition de cette espèce joue un rôle important en produisant l'éthylène et en étant à l'origine de la formation d'une partie de l'acétylène et du radical $^{\bullet}CH_3$ (figure IV.27). Lors des études en fonction du temps de séjour (figures IV.9 et IV.28.a)) et de la température (figures IV.1 et IV.25.a), C_3H_6 apparait dès le début de la décomposition du propane via une succession de déshydrogénations.

C'est pourquoi on peut la qualifier d'espèce de première génération. Entre 900 et 970°C, autour de t_s=0,1s, sa pression partielle commence à diminuer. La décomposition s'effectue selon des mécanismes radicalaires avec l'hydrogène atomique (figures IV.23 et IV.26), **en produisant le radical allyle $^{\bullet}C_3H_5$ qui se décompose à son tour pour débuter la formation d'acétylène. Expérimentalement, les températures de disparition du propène et d'apparition de l'acétylène sont effectivement très proches (figures IV.1 et IV.18**). Ainsi, la diminution de sa pression partielle observée lors de l'augmentation de température semble également correspondre à l'entrée dans le régime RCC2 (figure IV.18).

L'éthane C_2H_6 n'a pas été détecté expérimentalement, d'une part à cause de la difficulté à caractériser de faibles pressions partielles (prédites par la modélisation) et d'autre part du fait de l'absence de pics isolés de cette espèce sur les spectres IR par rapport à ceux d'autres espèces carbonées. La modélisation lui attribue cependant un rôle significatif. C_2H_6 est formé en amont de la zone chaude isotherme dans les conditions de référence (figure IV.22.b), dans des quantités légèrement supérieures à celles de C_3H_6. C'est une espèce de première génération, formée à partir des réactions de métathèse entre $^{\bullet}C_2H_5$ et différentes espèces (C_3H_8, H_2,) ainsi que par la réaction de dimérisation de $^{\bullet}CH_3$. C_2H_6 semble stable jusqu'à 900°C (figure IV.25.a) et t_s=0,1s (figure IV.28.b). Au-delà, **il apparaît comme une espèce source** en se dissociant pour former $^{\bullet}CH_3$ ou en réagissant avec différentes radicaux (majoritairement l'hydrogène atomique), pour former le radical éthyle $^{\bullet}C_2H_5$ (figures IV.27 et IV.30). A forte pression partielle initiale de C_3H_8, le flux de formation de $^{\bullet}C_2H_5$ à partir de l'éthane est particulièrement élevé (figure IV.38).

Après CH_4, **l'éthylène C_2H_4** est en proportion la deuxième espèce carbonée formée lors de la décomposition du propane. Elle apparait en entrée du réacteur (figure IV.22.b), ce qui en fait également une espèce de première génération. Les études en fonction du temps de séjour et de la température confirment sa formation dès les faibles temps de séjour (figure IV.28.b) et les basses températures (figure IV.25.a) à partir des radicaux propyl (mécanisme de β-scission) et du radical éthyl (mécanisme unimoléculaire). L'éthylène est relativement stable jusqu'à T=970°C et t_s=0,1s (figures IV.1 et IV.24), mais une diminution de sa pression partielle est observée autour de 1000°C (figure IV.24) ou aux longs temps de séjour (figure IV.28), résultant de multiples réactions radicalaires. Elles conduisent à la formation de CH_4 par métathèse avec $^{\bullet}CH_3$, du radical vinyle $^{\bullet}C_2H_3$ par métathèse avec l'hydrogène atomique et du butadiène C_4H_6 par métathèse avec $^{\bullet}C_2H_3$ (figure IV.27 et IV.30). **Cette décomposition coïncide avec le passage dans le régime RCC3+RTM.** Dans des conditions de hautes températures (figure IV.27) ou pressions partielles de C_3H_8 élevée (IV.38), la réaction unimoléculaire de décomposition conduit à la formation directe d'acétylène et d'autres mécanismes de décomposition conduisent aux espèces sources de la formation du benzène.

L'étude en fonction du temps de séjour (figure IV.9) montre que SiH_2Cl_2 est une espèce issue des premières étapes de décomposition de $SiHCl_3$. Le modèle plugflow (figure IV.22.a) indique que SiH_2Cl_2 se forme plutôt au cœur et en aval de la zone chaude à partir de la réaction entre $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ et $Cl_3SiSiClH_2$. Cette dernière espèce est formée à partir de la réaction entre SiHCl et $SiHCl_3$. Ces réactions sont significatives aux longs temps de séjour (figure IV.30) et aux fortes pressions partielles initiales de $SiHCl_3$ (figure IV.33), des conditions favorables à la décomposition de SiH_2Cl_2 par métathèse avec $^{\bullet}SiCl_3$, aboutissant à $SiHCl_3$ et $^{\bullet}SiHCl_2$. Expérimentalement, la pression partielle de SiH_2Cl_2 diminue dès lors que la température dépasse 900°C dans le régime RCC2 (figure IV.1). Dans la modélisation, la décomposition de SiH_2Cl_2 conduit à reformer $SiHCl_3$ (figure IV.27 et IV.30). Aucun lien entre la pression partielle de SiH_2Cl_2 et un changement de composition du dépôt n'a pu être mis en évidence.

Les espèces décrites précédemment sont formées dès le début de la décomposition des précurseurs initiaux. Lorsque la température ou le temps de séjour augmente, elles se décomposent à leur tour en formant de nouvelles espèces par le biais de nouveaux chemins réactionnels ou alimentent les mécanismes issus des précurseurs initiaux. Elles se transforment alors en espèces sources. Parmi les catégories précédemment décrites, SiH_2Cl_2, C_2H_6, C_3H_6 et C_2H_4 peuvent être considérées comme des espèces intermédiaires qui ne contribuent pas ou peu au dépôt.

Les analyses en IR montrent que **l'acétylène C_2H_2** apparait vers 900°C (IV.1). Sa détection coïncide avec l'entrée dans le régime RCC2 et une forte augmentation de la vitesse de dépôt. Cette espèce a besoin de temps de séjour élevés pour apparaitre (figure IV.9). Ces résultats sont confirmés par l'étude numérique avec le modèle Plugflow : cette espèce apparait vers le cœur de la zone chaude isotherme (figure IV.22.b) à la suite d'une longue série de réactions (figure IV.23). C'est une espèce de seconde génération. L'acétylène se forme en quantité significative dès 900°C via la décomposition unimoléculaire du radical allyle $^{\bullet}C_3H_5$ (figure IV.26), formation complétée par la décomposition unimoléculaire du vinyle $^{\bullet}C_2H_3$ et de l'éthylène aux températures (figure IV.27) et temps de séjour élevés (via le vinylacétylène C_4H_4 en figure IV.30). **C_2H_2 apparait dans la modélisation comme une espèce finale du mécanisme, à partir de laquelle aucun flux significatif n'apparait**. Lors des études numériques en fonction des pressions partielles initiales de précurseur, la concentration de C_2H_2 augmente fortement avec P°_{C3H8} (figure IV.36) et diminue lorsque P°_{SiHCl3} augmente (figure IV.31.b). La même évolution est observée expérimentalement. De plus, lors de l'augmentation de la pression partielle de C_3H_8, l'apparition de l'acétylène correspond à la transition entre les domaines cinétiques ❶ et ❷ et la formation de SiC pur (figure III.45.a). De même, à P°_{SiHCl3} croissante, sa disparition coïncide avec une chute de la vitesse du dépôt, qui devient alors très riche en silicium (figure III.45.b). Différentes études montrent que C_2H_2 peut recouvrir une quantité importante de sites d'adsorption siliciés ou carbonés [Lespiaux 1995] puis réagir à partir des liaisons pendantes d'un site Si [Yates 1991] et ainsi former des liaisons Si-C. Cette espèce semble clef dans la formation du dépôt de SiC, ce qui nous amène à **la considérer comme une espèce de la catégorie des précurseurs effectifs de dépôt.**

La modélisation montre que **le benzène C_6H_6** apparait vers la fin de la zone chaude isotherme après un temps de maturation important (figure IV.22). Le benzène entre dans la catégorie des espèces dites de seconde génération issues de la décomposition du propane [Descamps 2001]. La quantité de benzène augmente fortement aux températures élevées (figure IV.25.a), aux temps de séjour longs (figure IV.28.b) et avec l'augmentation de la pression partielle initiale de P°_{C3H8} (figure IV.36.b). C'est d'ailleurs dans cette dernière condition qu'il a été détecté expérimentalement (figure IV.11.c). Au contraire, une augmentation de la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ entraine une forte diminution de celle de benzène (figure IV.31.b). Une série de déshydrogénations à partir du propène et de l'éthylène via le butadiène C_4H_6 conduit à la formation du radical propargyle $^{\bullet}C_3H_3$, espèce source du benzène. En comparant les évolutions des pressions partielles en sortie de réacteur et les bornes des différents domaines cinétiques et de composition du solide, on remarque que l'apparition du benzène en phase gazeuse accompagne un excès de carbone dans le dépôt. A T=1000°C et P_{totale} = 100kPa, l'étude de la pyrolyse du benzène par Becker et *al.* [Becker 1998] a conclu que du pyrocarbone pouvait être formé directement à partir de cette espèce, sans intervention d'intermédiaire réactionnel formé en phase homogène, ce qui nous amène à considérer **le benzène comme un potentiel précurseur de carbone dans le dépôt**. Cependant, les différentes études que nous avons menées montrent que

la détection du benzène n'est pas nécessaire à l'observation d'un excès de carbone dans le dépôt (voir par exemple dans l'étude en fonction de la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ aux figures III.18 & IV.12). Il est cependant possible qu'il ne soit pas détecté à cause d'une pression partielle trop faible ou d'un coefficient d'extinction molaire défavorable.

Comme décrit dans la discussion des résultats de modélisation, **le radical méthyl $^{\bullet}CH_3$ est un précurseur effectif de C**. Il apparait légèrement en amont de la zone chaude isotherme du réacteur, est consommé en son centre puis disparait totalement dès la diminution de température en sortie de zone chaude (figure IV.22). Le radical méthyl est formé par β-scission du propyl et décomposition unimoléculaire du propane à faible température (figure IV.26) et faible temps de séjour (figure IV.29). Lorsque le propane a été presque totalement décomposé à haute température (figure IV.27), le méthyl est formé à partir de la décomposition unimoléculaire de l'éthane. Bien que les flux de formation de $^{\bullet}CH_3$ soient parmi les plus importants de l'étude, la quantité de radical méthyle subsistant en phase gazeuse est relativement faible, du fait de sa réaction de métathèse avec H_2 pour former le méthane. **On conçoit ici l'effet négatif de la dilution par H_2, qui transforme un précurseur effectif de dépôt en « espèce réservoir ».**

L'éthyl $^{\bullet}C_2H_3$ et le propargyl $^{\bullet}C_3H_3$ sont issus de la décomposition de C_2H_4 à haute température (figure IV.27) et longs temps de séjour (figure IV.30). Du fait de leur nature radicalaire, ces espèces devraient avoir des coefficients de collage significatifs, ce qui nous permet de les classer comme des précurseurs effectifs de C. La formation en quantité significative de $^{\bullet}C_2H_3$ est associée au début de la décomposition de C_2H_4 et à la formation en quantité importante de C_2H_2. En comparaison avec l'évolution de la cinétique et de la composition du dépôt, cela coïnciderait avec l'apparition du régime RCC3+RTM. **$^{\bullet}C_2H_3$ serait un précurseur de C dans le régime RCC3+RTM**. $^{\bullet}C_3H_3$ est un intermédiaire réactionnelle du benzène, dont la présence coïncide avec un excès de C dans le dépôt. **$^{\bullet}C_3H_3$ pourrait être un précurseur effectif de C responsable de l'excès de C dans le dépôt dans ces conditions particulières**, ce qui expliquerait également pourquoi du benzène n'est pas toujours détecté en sortie de réacteur lorsqu'un dépôt excédentaire en C est obtenu.

Comme décrit dans la littérature propre au système CH_3SiCl_3, **le radical trichlorosilyl $^{\bullet}SiCl_3$ est un précurseur effectif de dépôt de Si.** Il est plus rarement présenté comme tel dans les travaux de dépôt épitaxial, à haute température et dans des conditions de sursaturation très faible. Comme $^{\bullet}CH_3$, il apparait en amont de la zone chaude isotherme du réacteur, est consommé au cœur de la zone puis disparait dès la diminution de température en sortie (figure IV.22). Le radical trichlorosilyl est formé exclusivement à partir de la réaction de métathèse entre le trichlorosilane et l'hydrogène atomique. Ainsi, $^{\bullet}SiCl_3$ apparait dès le début de la décomposition de $SiHCl_3$: c'est le flux majoritaire de décomposition de $SiHCl_3$ à basse température (figure IV.26) et à forte pression partielle initiale de $SiHCl_3$ (figure IV.33). A haute température, sa concentration s'équilibre (figure IV.25) ou diminue si le temps de séjour augmente (figure IV.28.a), par la réaction de dimérisation formant Si_2Cl_6, espèce elle-même à l'origine de la formation de $SiCl_4$ et d'une partie de la quantité de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$. L'influence du temps de séjour est particulièrement importante (figure IV.28.b), car cette étude montre que $^{\bullet}SiCl_3$ est une espèce de première génération, majoritaire aux très faibles temps de séjour et qu'elle est remplacée par $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ à haute température et temps de séjour élevé.

Le dichlorosilylène $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ est décrit comme le précurseur effectif de Si dans les systèmes bi-sourcés. $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ apparait légèrement en amont de la zone chaude et sa quantité reste stable au cœur de la zone chaude et en apparence en aval de celle-ci (figure IV.22.a), un résultat inhérent aux limites du modèle, comme précédemment discuté. La concentration en $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ augmente avec la température (figure IV.25.b), le temps de séjour (figure IV.28.a) et la pression partielle initiale

de $SiHCl_3$ (figure IV.31.a). Le mécanisme de formation de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ est partagé entre une voie directe par décomposition unimoléculaire de $SiHCl_3$ et une voie associée à la réaction d'élimination de Si_2Cl_6. La première est majoritaire aux hautes températures (figure IV.27), longs temps de séjour (figure IV.30) et faible P°_{C3H8} (figure IV.37) tandis que la seconde voie réactionnelle est privilégiée à basse température (figure IV.26), faible temps de séjour (figure IV.29) et forte pression partielle de C_3H_8 (figure IV.38). $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ est un produit final du mécanisme de décomposition de $SiHCl_3$, aucune autre espèce en phase homogène ne semble en découler.

Les travaux de modélisation montrent que la formation de HCl en phase homogène est liée pour l'essentiel à la réaction de décomposition unimoléculaire de $SiHCl_3$. Un écart important apparait entre les faibles pressions partielles de HCl prévues par le calcul au cœur de la zone chaude et celles observées en sortie de réacteur. Dans le bilan de matière de Cl (figure IV.2), l'évolution de la quantité d'éléments chlorés retrouvés en sortie de réacteur semblait indiquer une surestimation des quantités de HCl mesurées. Une production de HCl par des réactions homogènes ou hétérogènes liées à la recombinaison du radical $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ en sortie de réacteur pourrait également être envisagée. Dans les études en fonction de la température, HCl apparait dès le début de la décomposition de $SiHCl_3$ (figure IV.1). Dans l'étude de l'influence de la pression partielle initiale de HCl (figure IV.14), bien que la quantité ajoutée en entrée de réacteur soit faible comparée à celle observée en sortie (15% de la valeur globale à T=970°C), **HCl présente un net effet inhibiteur sur la cinétique de dépôt, par blocage des sites de surface par le chlore [Schulberg 1995].** Dans l'étude de l'influence de la pression partielle initiale de propane (figure IV.11), l'augmentation de la pression partielle de HCl semble liée à la diminution de la quantité de $SiHCl_3$. La quantité de HCl retrouvée en sortie de réacteur augmente avec la pression partielle de $SiHCl_3$ dans le mélange initial (figure IV.12). En parallèle, les vitesses de dépôt augmentent d'abord puis diminuent légèrement, un phénomène qui peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité de HCl. HCl est une des principales espèces gazeuses formées par les réactions hétérogènes du dépôt. Cependant, l'étude de l'influence du rapport S/V a montré un effet très limité sur la composition de la phase gazeuse et notamment sur la concentration en HCl. **L'évolution de la pression partielle de HCl semble donc liée essentiellement aux réactions homogènes.**

L'hydrogène atomique $^{\bullet}H$ joue un rôle ambigu dans le mécanisme de dépôt de SiC. **L'adsorption d'$^{\bullet}H$ sur les sites d'adsorption carbonés agit comme un inhibiteur pour les réactions hétérogènes [Lespiaux 1995A]. En revanche, en phase homogène, l'hydrogène atomique est un activateur de la décomposition des précurseurs initiaux et permet la formation d'un grand nombre de précurseurs effectifs. $^{\bullet}H$ couple les voies carbonée et siliciée du mécanisme.** La simulation Plugflow indique que $^{\bullet}H$ apparait légèrement en amont de la zone chaude isotherme et disparait dès que la température diminue (figure IV.22). La fraction molaire d'$^{\bullet}H$ augmente avec la température (figure IV.25.a) : il est formé par la réaction entre HCl et $^{\bullet}SiHCl_2$ ainsi que par la décomposition unimoléculaire de $^{\bullet}C_2H_5$ à 900°C (figure IV.27). Avec l'augmentation de température, il se forme à partir de $^{\bullet}C_2H_3$ par décomposition unimoléculaire (61%) et par réaction entre $^{\bullet}C_2H_3$ et C_2H_4 (38%). L'hydrogène atomique active de nombreux mécanismes radicalaires. Il est ainsi à l'origine de la formation directe du radical $^{\bullet}SiCl_3$ (et $SiCl_4$), du radical $^{\bullet}C_2H_3$ (une des sources principales de C_2H_2 à haute température) et de C_4H_6 (espèce intermédiaire dans la formation du propargyl $^{\bullet}C_3H_3$ et donc du benzène).

Reprenons le mécanisme réactionnel présenté à la figure IV.43. L'obtention d'un dépôt de SiC pur dans un régime de dépôt mixte RCC3+RTM est liée à l'évolution simultanée de la réactivité des parties carbonée et siliciée de la phase gazeuse. **Avec l'augmentation de température depuis le régime RCC2 excédentaire en silicium, on observe d'une part une diminution de la réactivité hétérogène du système silicié liée à l'augmentation de la quantité de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ par rapport à $^{\bullet}SiCl_3$. $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ aurait en effet une cinétique hétérogène moins rapide que $^{\bullet}SiCl_3$, ce qui limiterait l'excès de silicium dans le dépôt. On assiste d'autre part à la décomposition des espèces carbonées de premières générations comme C_2H_4, C_2H_6 et C_3H_6, ce qui provoque une augmentation de la quantité des précurseurs effectifs de C comme $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}C_2H_3$, ce qui permettrait également de tendre vers la stœchiométrie du dépôt.**

IV. Conclusion

Il y a un bon accord entre l'évolution des pressions partielles des espèces stables en zone chaude analysées en sortie de réacteur par spectroscopie IRTF et les valeurs issues de la modélisation. Ces résultats confirment la faible influence des réactions hétérogènes sur la composition de la phase gazeuse mesurée en sortie. Dès lors, la modélisation peut être utilisée pour étudier l'évolution des espèces radicalaires en zone chaude, une étude qui n'aurait pu être réalisée expérimentalement.
Des différences entre les résultats expérimentaux et ceux des calculs ont néamoins été identifiées. Par exemple, des quantités significatives d'espèces chlorosilciées sont observées à partir de la modélisation à fortes pressions partielles initiales de C_3H_8, alors qu'expérimentalement ces espèces ont été entièrement consommées. Ces éléments accréditent l'hypothèse **d'une limitation des cinétiques de dépôts de SiC par les précurseurs de Si à haute température et pour un ratio C/Si_{gaz} élevé.** Le modèle plugflow a également permis d'identifier un problème dans la vitesse et le mécanisme de recombinaison de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ en sortie de réacteur. Le fait que HCl se forme en quantité bien plus importante que ce que prévoit la modélisation pourrait être lié à cet écart.

La comparaison de l'évolution de la phase gazeuse décrite dans ce chapitre avec l'étude de la cinétique de dépôt et de la composition du solide (chapitre III) indique que l'apparition de certaines espèces gazeuses coïncide avec des changements de régime cinétique et de composition du solide. L'évolution de la phase gazeuse peut se décomposer en trois temps. Dans le premier, les précurseurs initiaux se décomposent pour former des espèces de première génération ($^{\bullet}SiCl_3$, $^{\bullet}C_2H_5$, $^{\bullet}C_3H_5$, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6), dont certaines vont rapidement se décomposer avec l'augmentation de la température ou du temps de séjour ($^{\bullet}C_2H_5$, $^{\bullet}C_3H_5$ et C_3H_6), marquant ainsi l'entrée dans le régime RCC2 par la formation de nouvelles espèces (par exemple C_2H_2). L'augmentation de la température entraîne la décomposition des autres espèces de première génération (C_2H_6 et C_2H_4). Les mécanismes unimoléculaires ont alors suffisamment d'énergie pour s'activer, ce qui favorise l'apparition des espèces de seconde génération ($^{\bullet}C_2H_3$, $^{\bullet}C_3H_3$ et C_6H_6) ainsi que d'autres radicaux et molécules ($^{\bullet\bullet}SiCl_2$, $CH_3^{\bullet}$, C_2H_2), dont les concentrations et les réactivités hétérogènes permettraient d'obtenir un dépôt stœchiométrique dans un régime RCC3+RTM.
La spécificité des systèmes bi-sourcés est le contrôle du ratio C/Si_{gaz} du mélange gazeux injecté dans le réacteur. L'évaluation approfondie de l'influence de ce paramètre indique une modification des cinétiques de réactions en phase homogène pilotée par l'évolution de la quantité d'hydrogène atomique. Ce phénomène pourrait expliquer les décalages de température de transition entre les différents régimes de dépôt suivant le ratio C/Si_{gaz} étudié (chapitre III).
De plus, deux méthodes permettent d'obtenir un même ratio C/Si_{gaz} en partant de la condition de référence, c.-à-d. en diminuant la pression partielle initiale de $SiHCl_3$ ou en augmentant celle de C_3H_8. Les deux voies influent de façon distincte sur la cinétique homogène car les quantités d'hydrogène atomique mises en jeux dans les deux cas sont différentes. Ces éléments peuvent expliquer les différences de cinétique et de composition de dépôt observées au chapitre précédent pour un même ratio C/Si_{gaz}.
La synthèse de l'étude expérimentale de la phase gazeuse et de la modélisation, en regard de la composition du solide et de la vitesse de dépôt, autorise une première classification des espèces. Celles-ci agissent comme inhibiteur de dépôt (HCl, $^{\bullet}H$), comme réservoirs stables de silicium ($SiCl_4$) ou de carbone (CH_4), comme intermédiaires réactionnels instables formés dès les

premiers instants de la décomposition des précurseurs initiaux (C_3H_6, C_2H_6, C_2H_4, SiH_2Cl_2) et enfin comme potentiels précurseurs effectifs de dépôt ($^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}C_2H_5$, $^{\bullet}C_3H_5$, $^{\bullet}C_3H_3$ $^{\bullet}SiCl_3$, $^{\bullet\bullet}SiCl_2$). Certaines espèces carbonées plus stables comme C_2H_2 et C_6H_6 pourraient également jouer ce rôle.

La principale limite des travaux de modélisation est la non-prise en compte des réactions hétérogènes. Plutôt que d'essayer de développer une telle modélisation, nous avons choisi de consolider la classification des espèces ici proposée en remplaçant les précurseurs initiaux $SiHCl_3$ et C_3H_8 par les différentes espèces stables identifiées expérimentalement en sortie de réacteur. Ainsi, sur la base d'observations expérimentales et de résultats de modélisation, cette démarche devrait nous permettre d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur l'évolution du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$. C'est objectif du chapitre V.

Chapitre V

Du choix des précurseurs initiaux en infiltration

I. Influence des précurseurs initiaux 254

1. Influence du précurseur chlorosilicié 254
2. Influence du précurseur carboné 259
   - i. Evolution en fonction de la température 259
   - ii. Etude en fonction de la pression partielle en hydrocarbure 274
3. Synthèse et discussion 280

II. Infiltrabilité 291

1. Résultats d'infiltration de « pore modèle » 292
2. Synthèse et discussion 297

III. Conclusion 300

L'étude bibliographique a montré qu'il était possible d'élaborer du carbure de silicium à partir de nombreux systèmes chimiques bi-sourcés (tableaux I.1). Les chapitres précédents ont conclu que la décomposition des précurseurs initiaux de référence, $SiHCl_3$ et C_3H_8, s'effectuait selon plusieurs voies réactionnelles. A température et pression identiques, les cinétiques associées à chacune des voies, tant en phase homogène qu'hétérogène, semblaient assez différentes. Ce constat nous amène à proposer dans ce chapitre un nouveau moyen pour améliorer la densification de milieux poreux par voie gazeuse. Celui-ci consiste à piloter **la réactivité du mélange gazeux par le choix des précurseurs initiaux**. L'objectif est **d'obtenir des vitesses de transport diffusif supérieures aux cinétiques hétérogènes et d'ainsi limiter les gradients d'épaisseurs de SiC à l'intérieur d'un substrat poreux.**

Une étude de l'équilibre thermodynamique est effectuée à l'aide du logiciel Thermo-Calc [Andersson 2002] avec un mélange Si/H/C/Cl. Elle permet d'obtenir à l'équilibre thermodynamique la composition de la phase gazeuse (figure V.1.a) et celle du solide (figure V.1.b), un aspect que nous n'avons pas développé dans le modèle thermocinétique présenté au chapitre précédent. La base de données utilisée pour cela ne contient pas de radicaux. Les conditions étudiées sont 400<T<1200°C et P=2kPa. La composition est fixée à $n_{Si}=1$, $n_C=3$, $n_H=29$, $n_{Cl}=3$, équivalente à celle du mélange de référence $\alpha=10$ et $C/Si_{gaz}=3$.
Au-delà de 800°C, gamme de température explorée jusqu'à présent, le solide est un co-dépôt graphite/SiC (2:1). **L'évolution des fractions molaires des gaz à l'équilibre thermodynamique montre que CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et $SiCl_4$ sont thermodynamiquement plus stables que C_2H_6, C_3H_6 et C_3H_8,** des résultats que nous avions entrevus au chapitre précédent.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de nouveaux précurseurs initiaux choisis parmi les espèces formées lors de la décomposition du système de référence mais qui, comme nous venons de le voir avec l'étude de l'équilibre thermodynamique, sont plus ou moins stables. Le nouveau précurseur de silicium étudié est le tétrachlorosilane ($SiCl_4$). Les nouveaux précurseurs de carbone sont le méthane (CH_4), l'acétylène (C_2H_2), l'éthylène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6) et le propylène (C_3H_6). L'objectif de l'étude suivante est de décrire les différents régimes cinétiques, la composition du solide et celle de la phase gazeuse (à la sortie du réacteur en IRTF *ex situ* et en configuration *in situ* avec la modélisation) pour ces différents systèmes gazeux bi-sourcés en fonction de la température et du rapport C/Si_{gaz}. Les conditions explorées sont proches de celles du mélange de référence, ce qui devrait permettre de conclure quant aux rôles de ces molécules dans les mécanismes homogène et hétérogène discutés au chapitre précédent.
La description de l'influence du précurseur initial sur les cinétiques et la composition du dépôt devrait nous permettre d'affiner le choix d'un précurseur initial adapté à l'élaboration de SiC dans des conditions propices à l'infiltration. C'est dans la deuxième partie de ce chapitre que nous nous intéresserons à l'infiltration de milieux poreux modèles.

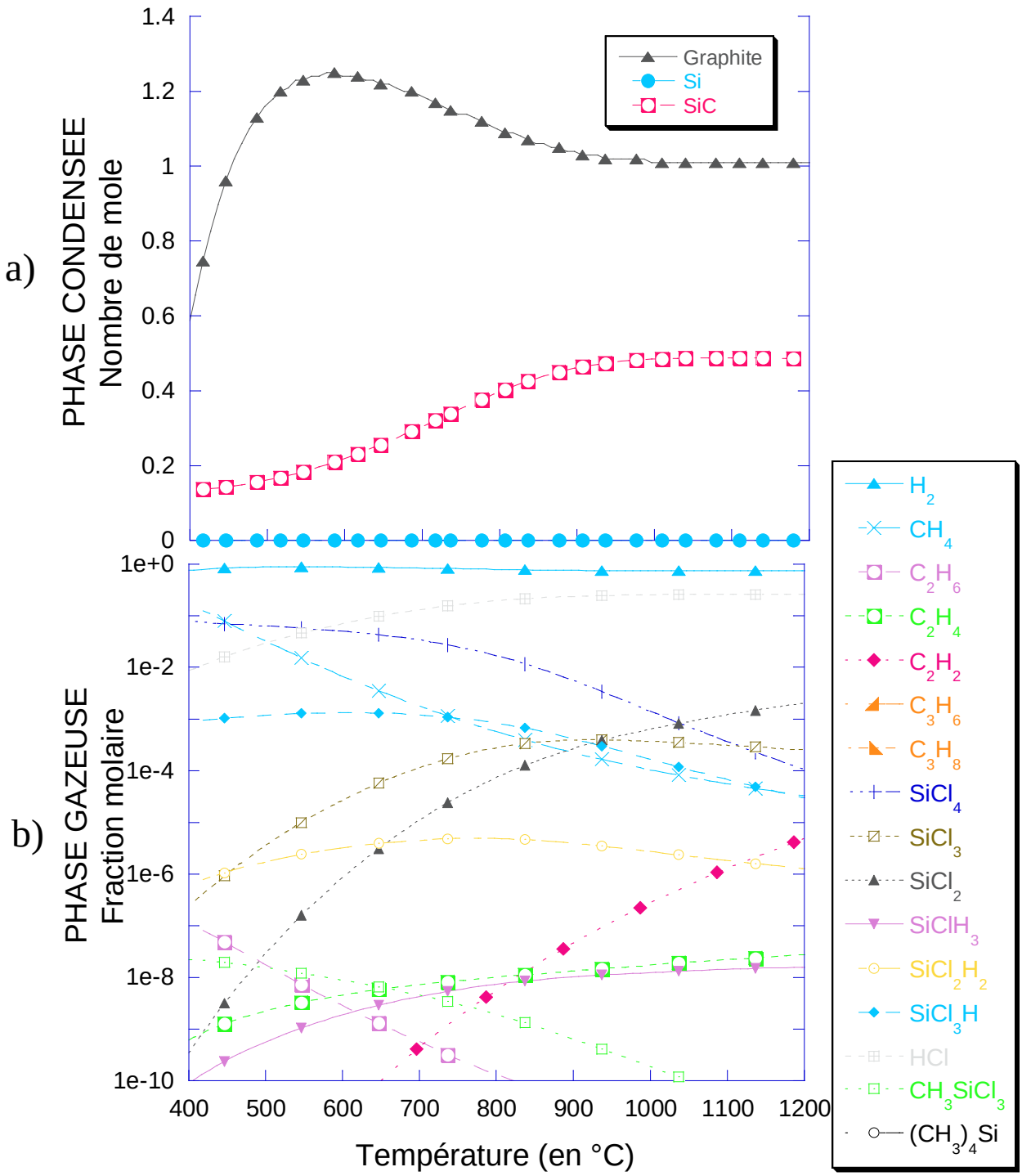


Figure V.1 – A l'équilibre thermodynamique d'un mélange porté entre 400<T<1200°C, P=2kPa, de composition fixée à n_{Si}=1, n_C=3, n_H=29, n_{Cl}=3 a) en phase solide, nombre de mole d'espèces en fonction de la température. b) en phase gazeuse, fraction molaire des différentes espèces gazeuses en fonction de la température

I. Influence des précurseurs initiaux

Différents précurseurs initiaux sont utilisés. Leur nature et leur pureté, le réacteur et le montage d'injection des précurseurs sont décrits dans le chapitre II.
Les études sont d'abord réalisées en fonction de la température alors que la pression totale est fixée à 2kPa et le temps de séjour proche de 0,1s. Les compositions initiales des mélanges gazeux sont alors choisies de façon à conserver la concentration atomique en Si et C du mélange de référence, soit **un rapport α égal à 10 et un rapport C/Si_{gaz} égal à 3.**
L'influence de la pression partielle initiale des précurseurs est également évaluée. Cette étude suit un protocole identique à celui développé lors des études des ordres partiels présentées au chapitre III. Au cours de l'essai, alors que les débits et les pressions partielles des autres gaz sont conservés, le débit et la pression partielle du nouveau précurseur varient, ce qui engendre des variations du débit total et de la pression totale.

1. Influence du précurseur chlorosilicié

L'évolution de la cinétique obtenue à partir du mélange $SiCl_4/C_3H_8/H_2$ est comparée à celle du mélange de référence à la figure V.2. L'évolution de la composition de la phase gazeuse par analyse IRTF est présentée à la figure V.3.

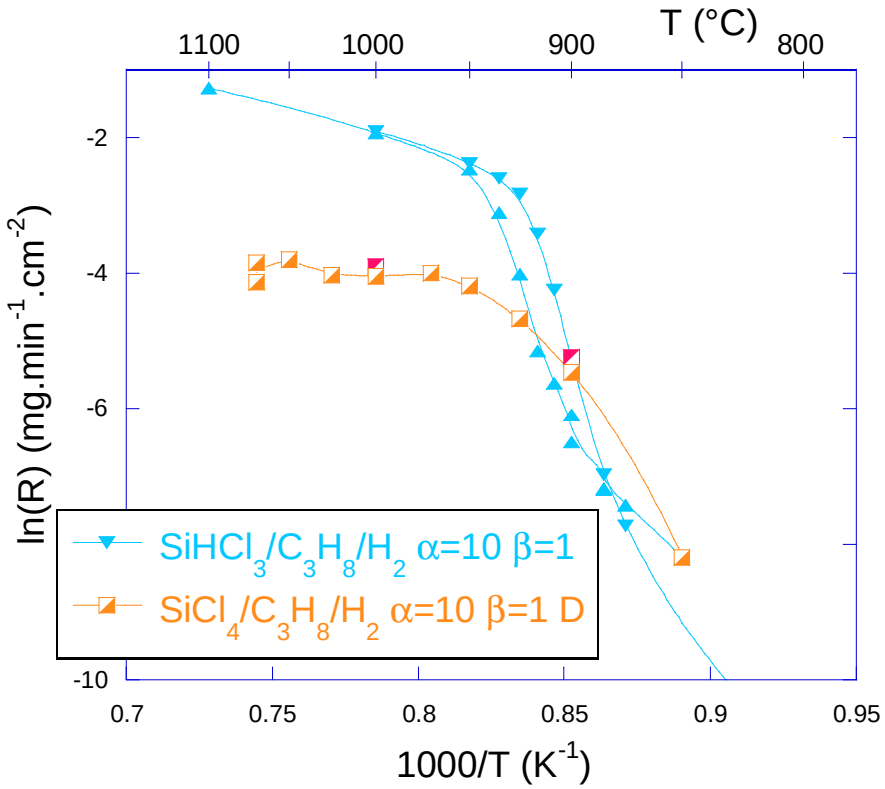


Figure V.2 – Diagramme d'Arrhenius du mélange $SiCl_4/C_3H_8/H_2$ avec 700<T<1070°C, P=2kPa la composition fixée à α=10 et C/Si_{gaz}=3, et les débits Q_{SiCl4} = 20 sccm, Q_{C3H8}= 20 sccm et Q_{H2}=200 sccm pour Q_{total}=240 sccm. Les mesures sont réalisées en descente en température puis certaines sont répétées en montée. Les résultats à propos du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ sont repris de figure III.8.

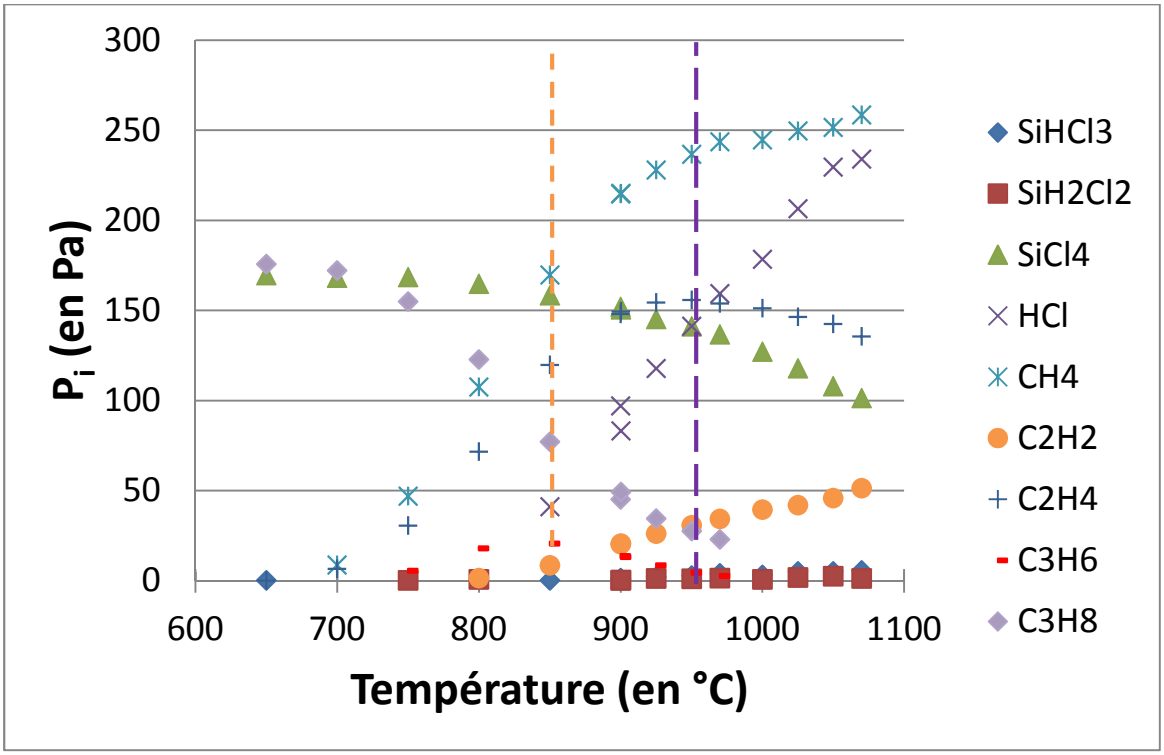


Figure V.3 – Evolution de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction de la température de la zone chaude à partir du mélange $SiCl_4/C_3H_8/H_2$ évoluant dans les conditions décrites à la figure V.2.

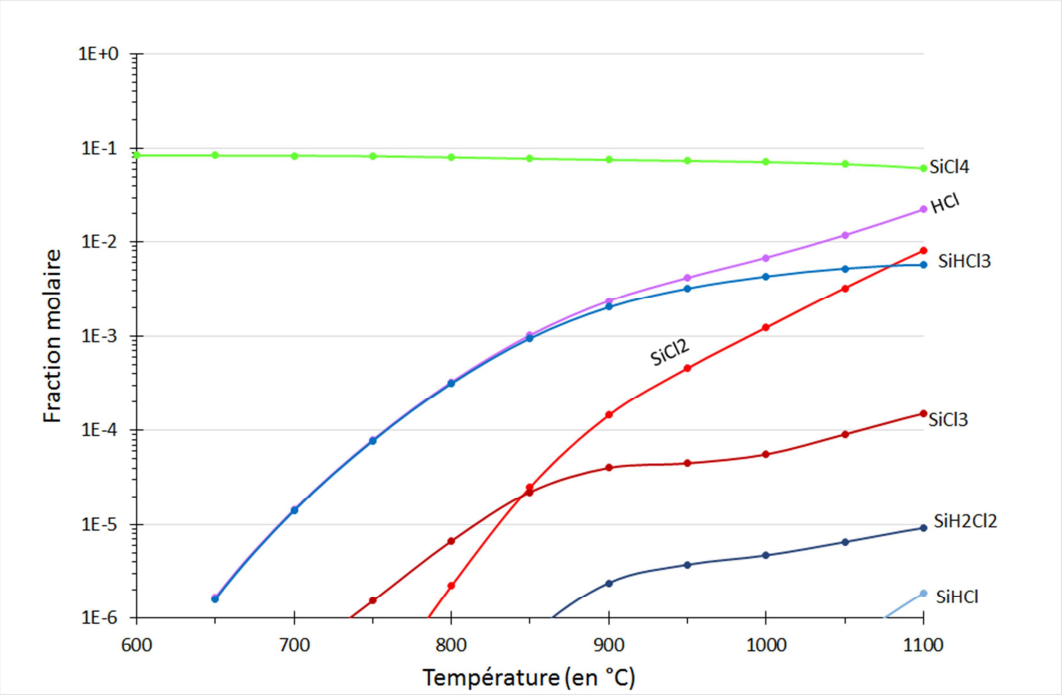
Avec le système chimique à base de $SiCl_4$, un premier régime de dépôt est visible entre 850 et 950°C avec une énergie d'activation de l'ordre de 500kJ/mol, analogue au régime RCC2 observé avec le système de référence. **La composition de la phase gazeuse montre un début de la décomposition du propane dès 750°C, c.-à-d. 50°C plus bas qu'avec le système de référence** (figure IV.1). Encore une fois, la détection d'acétylène en sortie de réacteur et le maximum de concentration en propylène marque l'entrée dans un régime de dépôt associé à une énergie d'activation élevée. SiH_2Cl_2 et $SiHCl_3$ sont détectées mais ces espèces ne sont présentes qu'en très faible quantité.

Au-delà de 950°C, la vitesse de dépôt est indépendante de la température, contrairement à l'évolution caractéristique du régime RTM+RCC3 observé avec le mélange de référence. De plus, les vitesses de dépôt sont largement inférieures à celles obtenues avec ce dernier. La composition du solide, du fait de très faibles épaisseurs de dépôt, n'a pu être associée précisément à l'évolution des conditions d'élaboration. Cependant, **les analyses en microsonde Auger et en spectroscopie Raman s'accordent sur la présence d'un fort excès de carbone dans le dépôt.** Comme pour le système de référence, l'entrée dans le régime de dépôt à haute température est marquée par une diminution de la concentration d'éthylène et une stabilisation de la quantité de méthane. $SiCl_4$ poursuit sa décomposition et il reste encore près de 2/3 de la quantité de $SiCl_4$ du mélange initiale aux plus hautes températures, ce qui montre bien la stabilité accrue de ce précurseur par rapport à $SiHCl_3$. La quantité de HCl continue d'augmenter avec la température mais elle reste 50% plus faible que celle enregistrée à partir du système de référence, ce qui peut s'expliquer par la décomposition moins avancée de $SiCl_4$.

L'analyse des flux réactionnels (figure IV.4) montre que $SiCl_4$ se décompose uniquement via la réaction de métathèse avec l'hydrogène atomique pour former $^{\bullet}SiCl_3$. Le flux net est 5 fois inférieur à celui associé à la réaction à partir de $SiHCl_3$ à la même température (figure IV.23). Le

mécanisme de formation de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ est identique à celui décrit dans le système de référence et le flux net est 10 fois inférieur à celui associé à la décomposition unimoléculaire de $SiHCl_3$ dans les mêmes conditions (figure IV.23). L'évolution des fractions molaires montre qu'il y a effectivement moins de précurseurs effectifs de silicium formés à partir de la décomposition de $SiCl_4$ (figure V.4) que dans le système à base $SiHCl_3$ (figure IV.25). **A 970°C, le mécanisme de la phase gazeuse carbonée est similaire à celui observé à 1050°C avec le système de référence** (figure IV.27). Le lien entre $SiCl_4$ et la maturation de la phase carbonée pourrait être similaire à celui à l'origine du même phénomène consécutif à la diminution de la pression partielle de $SiHCl_3$: une plus faible quantité d'hydrogène atomique consommée, liée à la moindre décomposition de $SiCl_4$, entraînerait une augmentation des cinétiques radicalaires de décomposition du propane et un décalage vers les basses températures de la maturation des hydrocarbures. L'évolution des fractions molaires montrent en effet une nette augmentation de la quantité de radicaux de premières générations $^{\bullet}C_3H_7$ (la fraction molaire maximale de I-C_3H_7 est de l'ordre de 4.10^{-7} à 750°C) en comparaison avec celle observée dans le système à base $SiHCl_3$ (la fraction molaire maximale de I-C_3H_7 est de l'ordre de 8.10^{-8} à 850°C).

a)



b)

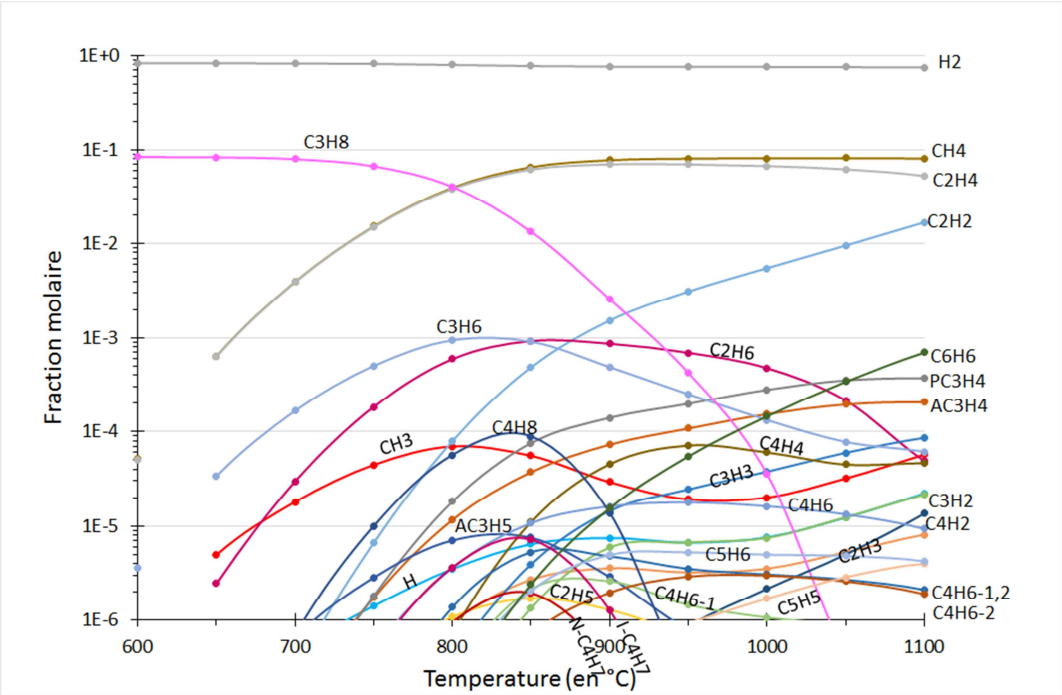


Figure V.4 – Evolution calculée des fractions molaires des différentes espèces a) Si-Cl et HCl b) C-H, H et H_2, du mélange $SiCl_4/C_3H_8/H_2$ porté à différentes températures, P_{totale}=2kPa, t_s=0,1s et α=10 et C/Si_{gaz}=3

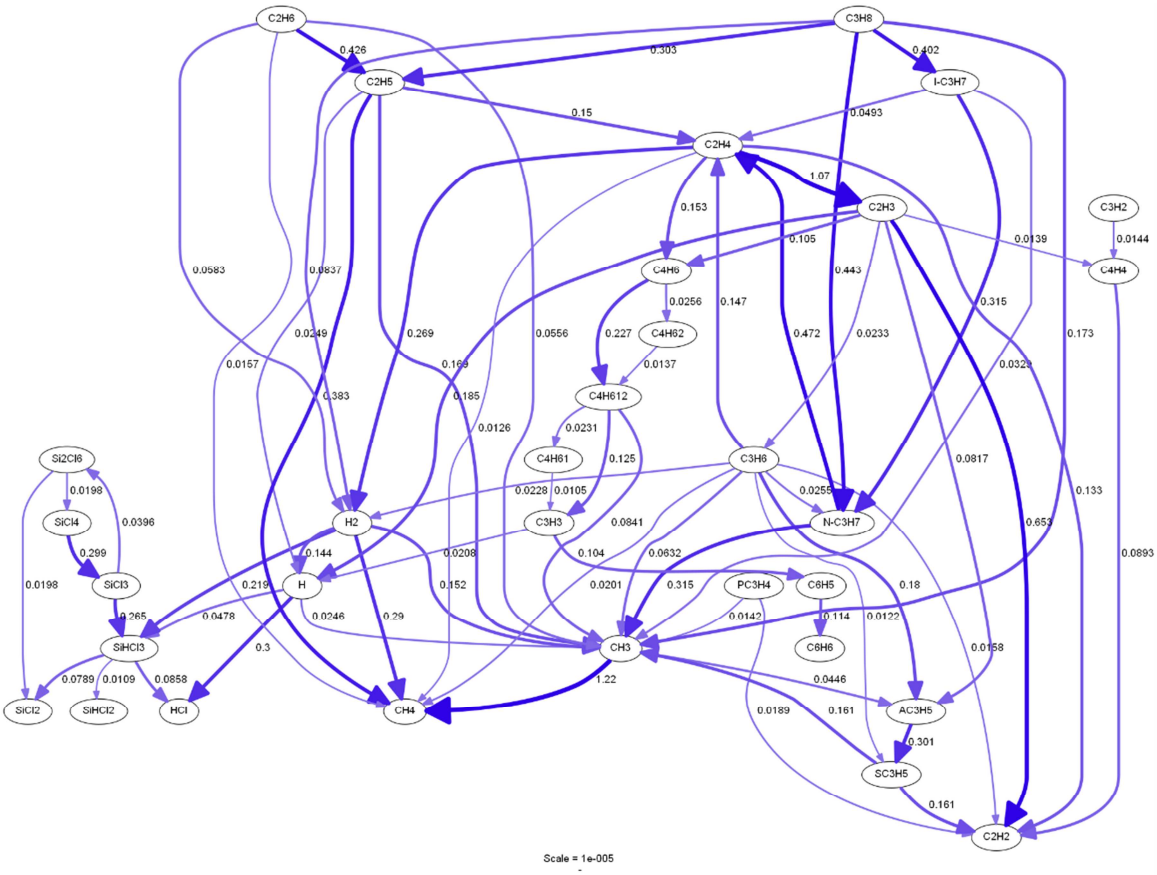


Figure V.5 – Analyse des flux réactionnels de H à T=970°C, P_{totale}=2kPa, ts=0,1s, α=10 et C/Si_{gaz}=3. Seules les flèches associées à un flux net normalisé supérieur à 1% sont représentées

Un essai unique a été réalisé avec un mélange $SiCl_4/CH_4/H_2$ porté à T=1070 et P=2kPa α=10 et un rapport C/Si_{gaz}=3. La vitesse de dépôt est de 0,0011 $mg.min^{-1}.cm^{-2}$(soit lnR = -4,29), c.-à-d. légèrement inférieure à celle obtenue dans l'étude présentée à la figure V.2 avec le système $SiCl_4/C_3H_8/H_2$. En revanche, le solide associé à cette condition (figure V.6) montre un excès de C dans le dépôt bien inférieur à celui observé avec le système à base propane.

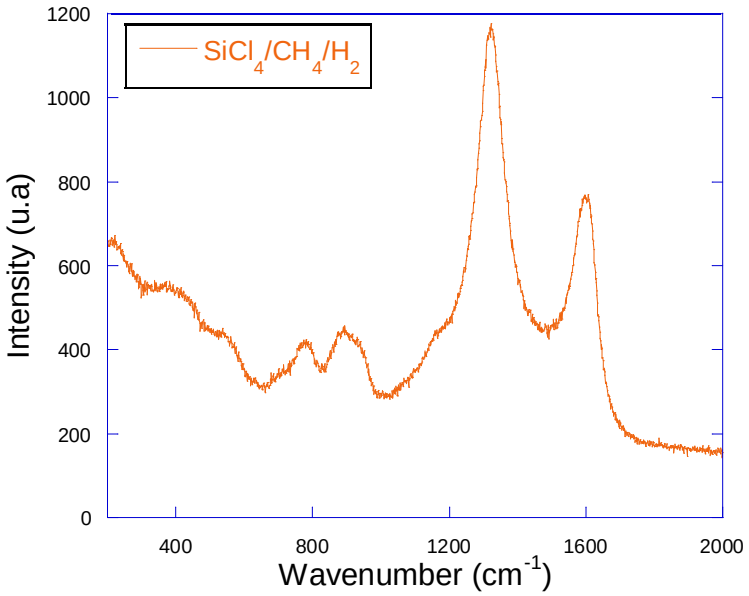


Figure V.6 – Analyse par micro-spectroscopie Raman du dépôt obtenu à T=1070°C et P=2kPa avec le mélange $SiCl_4/CH_4/H_2$ et des débits partiels de Q_{SiCl4}=20 sccm Q_{CH4}=60sccm et Q_{H2}=200sccm (soit un rapport C/Si_{gaz} =3).

2. Influence du précurseur carboné

L'étude se poursuit en conservant $SiHCl_3$ et en remplaçant C_3H_8 par un autre précurseur carboné.

i. Evolution en fonction de la température

Les hydrocarbures saturés sont tout d'abord étudiés. Les vitesses de prise de masse enregistrées à partir du mélange de $SiHCl_3$ et d'alcanes (méthane, éthane et propane) et la composition du solide en fonction de la température sont regroupées à la figure V.7. L'évolution de la microstructure et de la stœchiométrie des dépôts est donnée à la figure V.8. La composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur pour le méthane et l'éthane sont représentées à la figure V.9, celle du propane ayant déjà été présentée en figure IV.1.

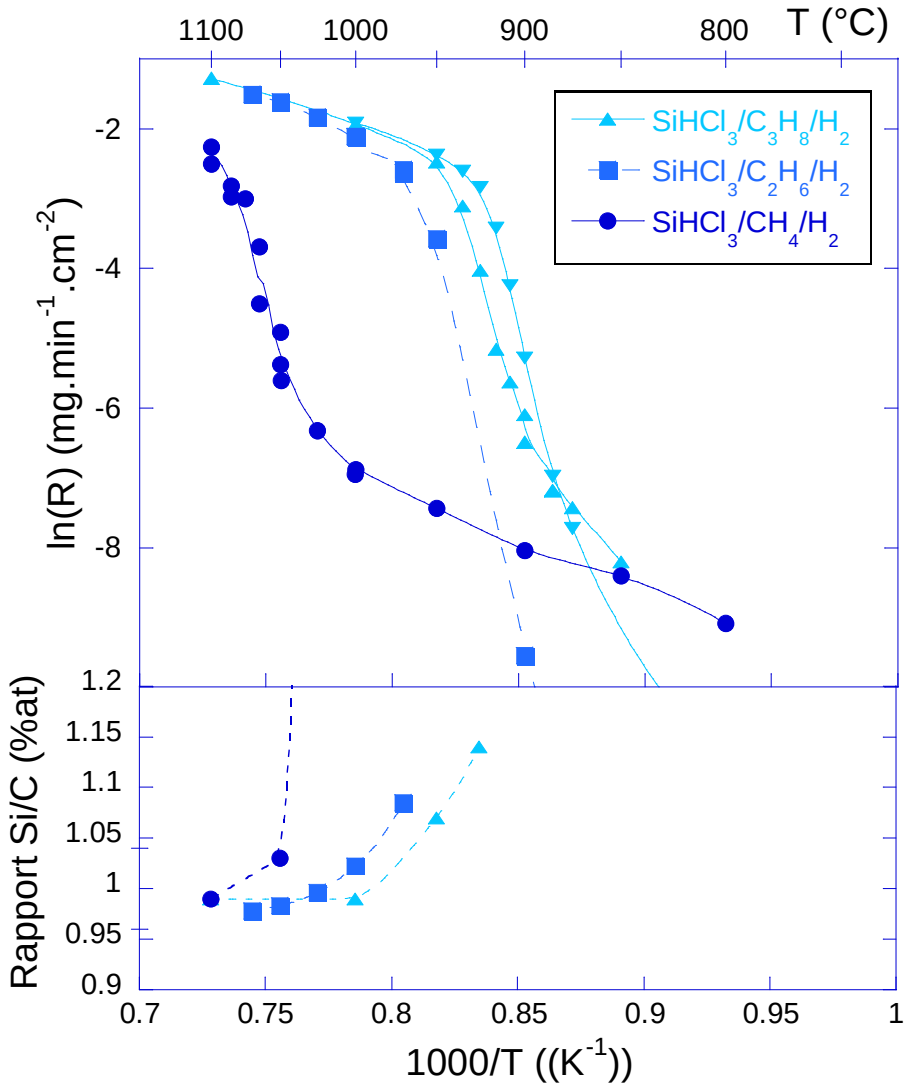


Figure V.7 – Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température pour différents systèmes bi-sourcés avec des hydrocarbures saturés à P_{totale}=2kPa et $Q_{total}=Q_{SiHCl3}+Q_{H2}+Q_{hydrocarbure}$= 220+$Q_{hydrocarbure}$ soit Q_{CH4}=60 sccm, Q_{C2H6}=30 sccm, et Q_{C3H8}=20 sccm avec un ratio C/Si_{gaz} du mélange initial constant de 3. (Essais 40,49 et72)

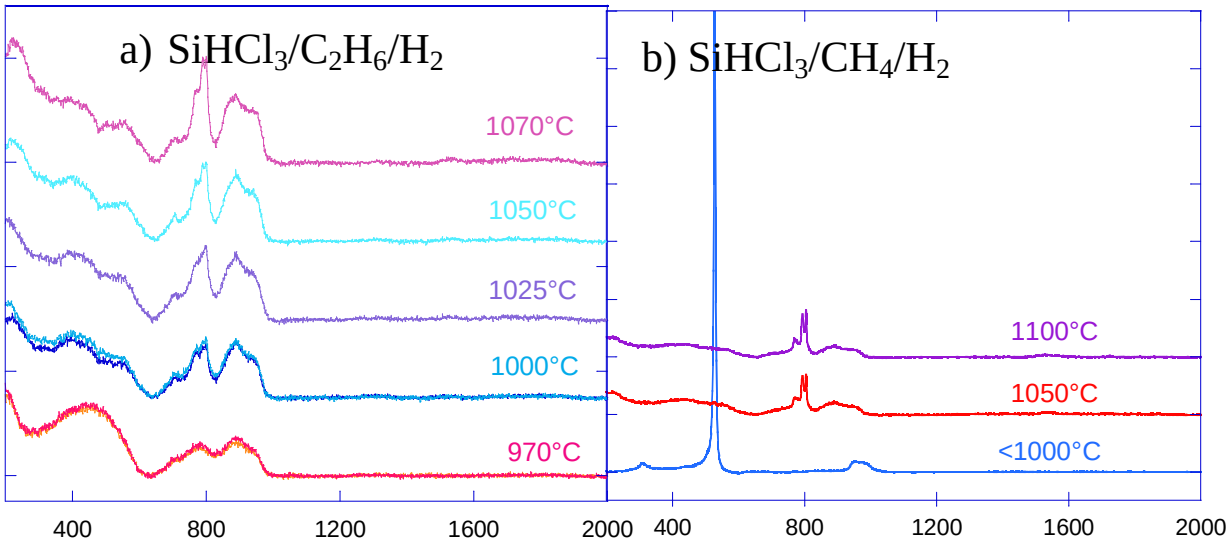
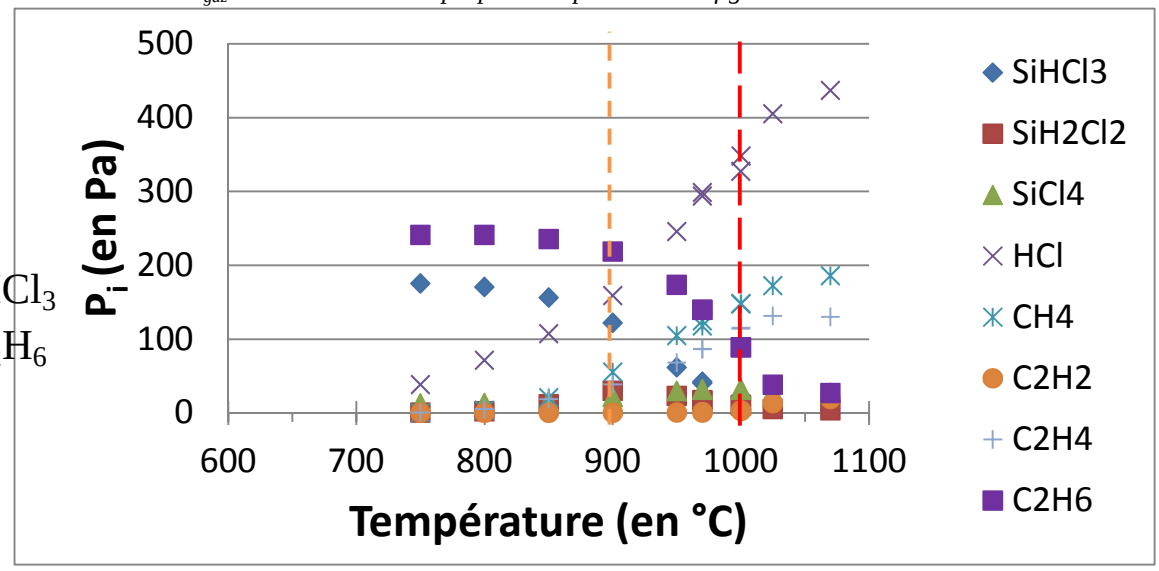


Figure V.8 Evolution de la composition de la phase gazeuse en fonction de la température de la zone chaude pour différents mélanges $SiHCl_3$/hydrocarbure/H_2 avec en guise de précurseur carboné a) éthane, b) méthane avec un ratio C/Si_{gaz}=3. L'étude avec le propane est présentée en figure IV.1.

a) $SiHCl_3$ +C_2H_6



b) $SiHCl_3$ +CH_4

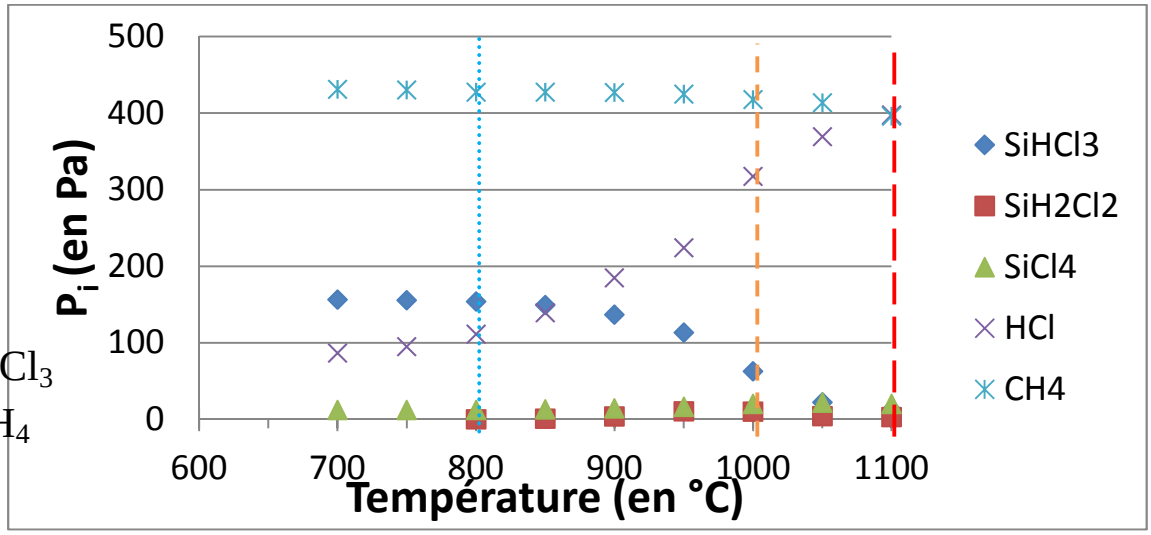


Figure V.9 – Evolution de la composition de la phase gazeuse en fonction de la température de la zone chaude pour différents mélanges $SiHCl_3$/hydrocarbure/H_2 avec en guise de précurseur carboné a) éthane, b) méthane avec un ratio C/Si_{gaz}=3. L'étude avec le propane est présentée en figure IV.1.

Dans le cas de **l'éthane**, seuls deux régimes cinétiques existent. Aucune prise de masse n'est enregistrée en dessous de T=900°C, température à partir de laquelle l'éthane commence à se décomposer. Entre 925 et 970°C, un premier régime cinétique apparait, avec une énergie d'activation d'environ 1100 kJ/mol, similaire à celle associée au régime RCC2 observé avec le propane. A la différence de la décomposition du propane**, l'entrée dans ce régime n'est pas marquée par la détection d'acétylène.** Pour une même température, les vitesses de dépôt obtenues avec l'éthane sont inférieures à celles obtenues avec du propane. A 970°C, le dépôt est excédentaire en silicium.

Le deuxième régime cinétique apparait au-delà de T=1000°C, soit plus haut en température que le régime cinétique RTM+RCC3 du propane. **Au niveau de la phase gazeuse, l'entrée dans ce régime coïncide avec la détection d'acétylène et la stabilisation de la quantité d'étylène**. Avec des vitesses de dépôt et une énergie d'activation similaires à celles obtenues avec le propane, ce régime de dépôt semble commun aux deux précurseurs. Le dépôt est alors stœchiométrique et bien cristallisé. La quantité d'éthane restant en sortie de réacteur à ces températures est faible. Les quantités de méthane, éthylène et acétylène formées sont légèrement inférieures (≈30%) à celles observées avec le système de référence.

L'évolution du mélange à base d'éthane est modélisée en fonction de la température (figureV.10) : en comparaison avec l'étude de la décomposition du système à base propane (figure IV.25), l'apparition de l'acétylène et de l'ensemble des autres espèces carbonées formées est décalée vers des températures plus élevées. Il est à noter que c'est également le cas de l'évolution des espèces chlorosiliciées.

A 970°C à partir du propane, l'acétylène est formé essentiellement à partir de $^{\bullet}C_2H_3$, lui-même issu de C_2H_4 et $^{\bullet}C_3H_5$. A une température similaire, l'analyse des flux réactionnels avec le système à base d'éthane (figure V.11) montre que C_2H_2 n'est plus formé qu'à partir de $^{\bullet}C_2H_3$, avec un flux réactionnel deux fois plus faible que celui observé avec le système de référence.

C_2H_6 se décompose via une réaction unimoléculaire en formant $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}C_2H_5$. $^{\bullet}H$ est formé essentiellement à partir de $^{\bullet}C_2H_5$. La formation de ce dernier étant décalée vers les hautes températures à cause de la cinétique de décomposition de C_2H_6 plus lente, on observe un décalage vers les hautes températures de la formation de $^{\bullet}SiCl_3$ (via la réaction $SiHCl_3 + {}^{\bullet}H \rightarrow SiCl_3 + H_2$) et des espèces qui en découlent ($SiCl_4$).

a)

b)

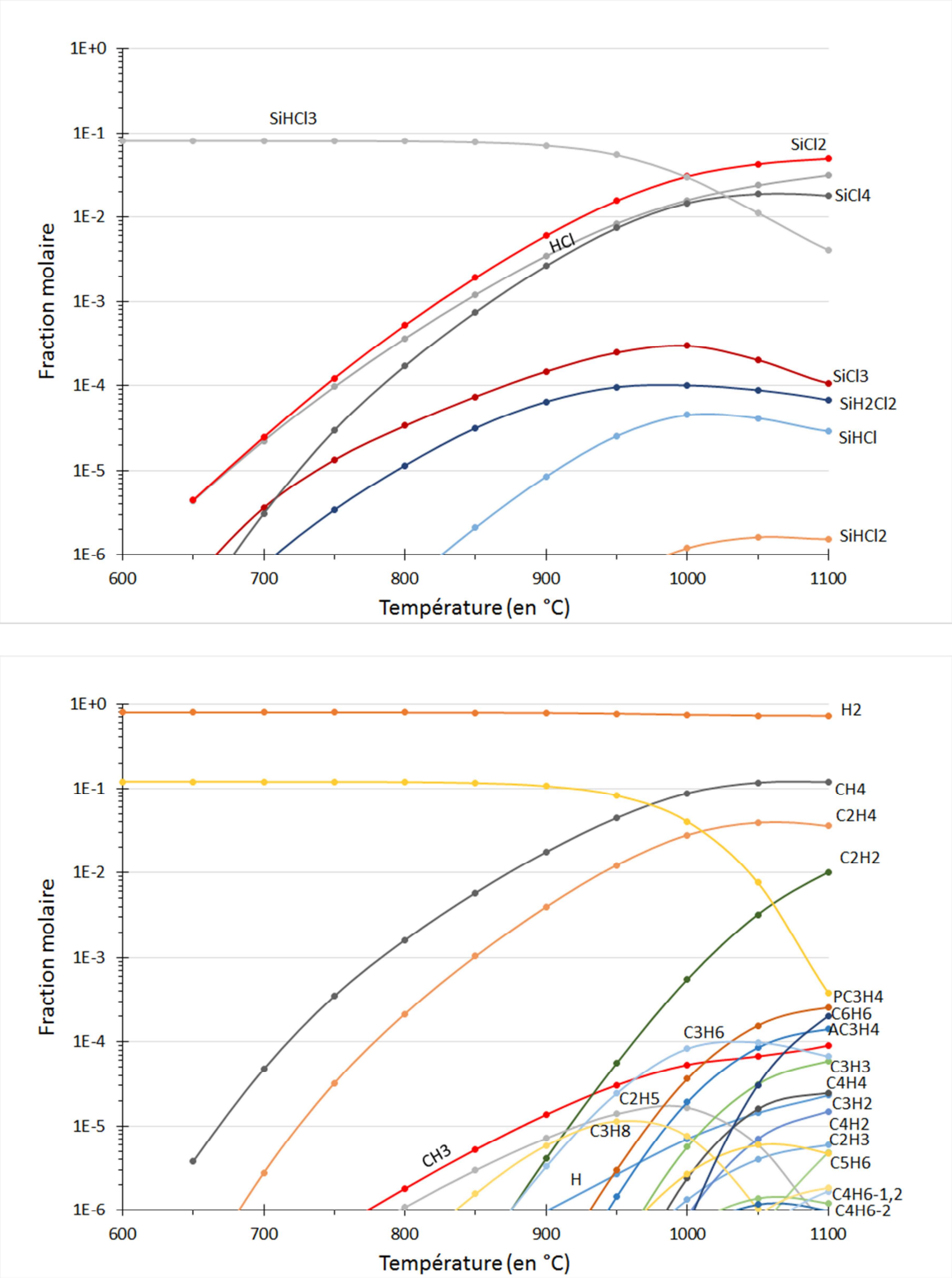


Figure V.10 – Evolution des fractions molaires des différentes espèces a) Si-Cl et HCl b) C-H, H et H_2, du mélange $SiHCl_3/C_2H_6/H_2$ porté à différentes températures, P_{totale}=2kPa, t_s=0,1s et α=10 et C/Si_{gaz}=3.

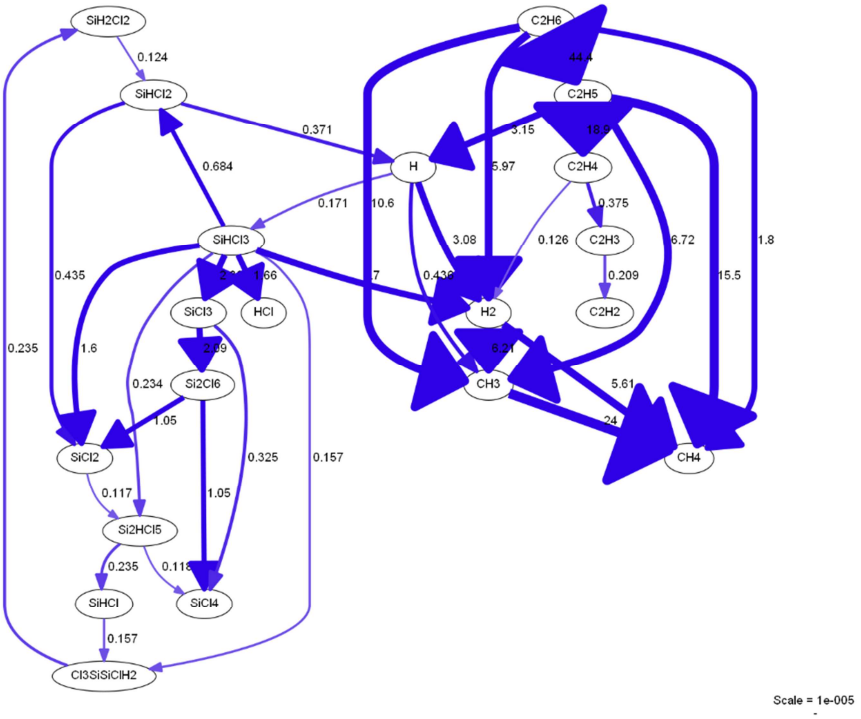


Figure V.11 – Analyse des flux réactionnels nets de H à T=1000°C, t_s=0,1s P_{totale}=2kPa et composition initiale α=10 et C/Si_{gaz}=3. Seuls les flux nets supérieurs à 10% de l'échelle sont représentés.

Avec **le méthane**, on distingue deux régimes cinétiques (figure V.7). Le premier apparait entre 800 et 1000°C : son énergie d'activation est de l'ordre de 200kJ/mol, une valeur comparable à celle obtenue pour le régime cinétique basse température du mélange $SiHCl_3/H_2$ (figure III.37). Le méthane n'est alors pas du tout décomposé et aucune autre espèce carbonée n'est détectée (figure IV.9.b).

Un deuxième régime cinétique apparaît aux températures supérieures à 1000°C, avec des vitesses de dépôt qui augmentent fortement et une énergie d'activation supérieure à 1000 kJ/mol, comparable à celle associée au RCC2 obtenu avec le propane. Le dépôt est alors largement excédentaire en silicium. Au-delà de 1070°C, il semble y avoir une inflexion dans l'augmentation des vitesses de dépôt avec la température, qui pourrait marquer le début d'un troisième régime. Le dépôt est composé de SiC pur bien cristallisé. Pour l'ensemble des températures étudiées, les vitesses de dépôt à partir du CH_4 sont largement inférieures à celles obtenues avec C_3H_8. **Le début de la décomposition du méthane semble intervenir au-delà de 1000°C mais elle reste très limitée. La formation de $SiCl_4$ semble également beaucoup plus faible que dans le système à base propane.**

L'analyse des fractions molaires des différentes espèces chlorosiliciées sont représentées à la figure V.10. Elle confirme la très faible décomposition de CH_4 dans ces conditions et la diminution de la quantité de $SiCl_4$ formée (1E-2) en comparaison avec celle observée dans le système à base propane (3E-2). La formation des radicaux $^{\bullet}SiCl_3$, $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}H$ est également décalée vers les hautes températures.

b)

a)

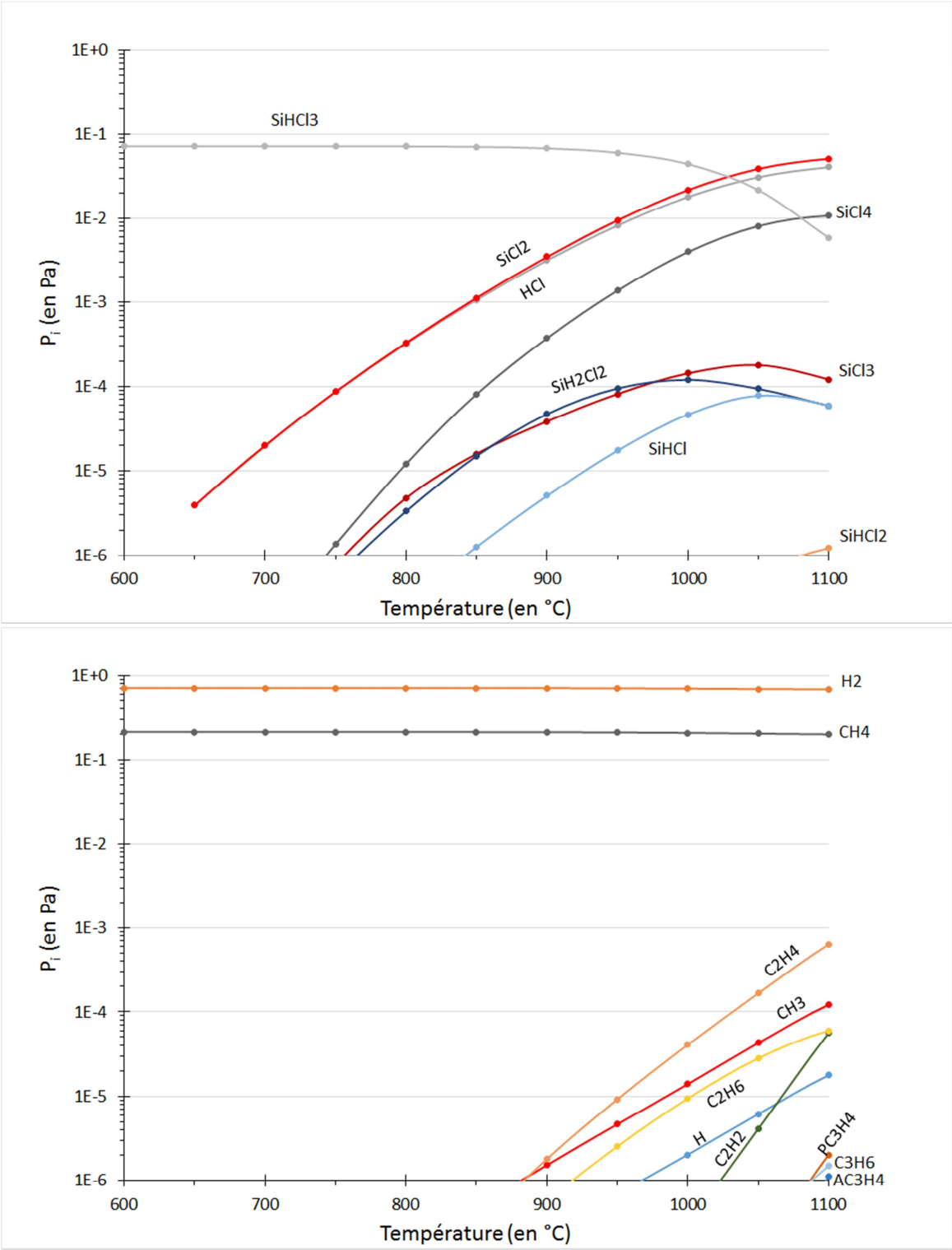


Figure V.12 – Evolution des fractions molaires des différentes espèces a) Si-Cl et HCl b) C-H, $^{\bullet}H$ et H_2, du mélange $SiHCl_3/CH_4/H_2$ porté à différentes températures, P_{totale}=2kPa, t_s=0,1s et α=10 et C/Si_{gaz}=3.

L'analyse des flux nets de $^{\bullet}H$ est représentée à la figure V.13. **La formation de l'hydrogène atomique est à présent uniquement assurée par le système chlorosilicié** via une réaction de décomposition unimoléculaire de $SiHCl_3$ (celle-ci n'a pas de dépendance vis-à-vis de la pression totale dans le modèle thermocinétique) et par la réaction entre $^{\bullet}SiHCl_2$ et $^{\bullet\bullet}SiCl_2$. En conséquence, la cinétique des réactions radicalaires est ralentie, ce qui explique pourquoi il faut atteindre les hautes températures pour observer **$^{\bullet}SiCl_3$ à des quantités équivalentes à celles observées à**

partir du système de référence. $^{\bullet}SiCl_3$ étant à l'origine de la formation de $SiCl_4$, cela pourrait expliquer la diminution de la quantité de $SiCl_4$ analysée dans le système à base méthane.

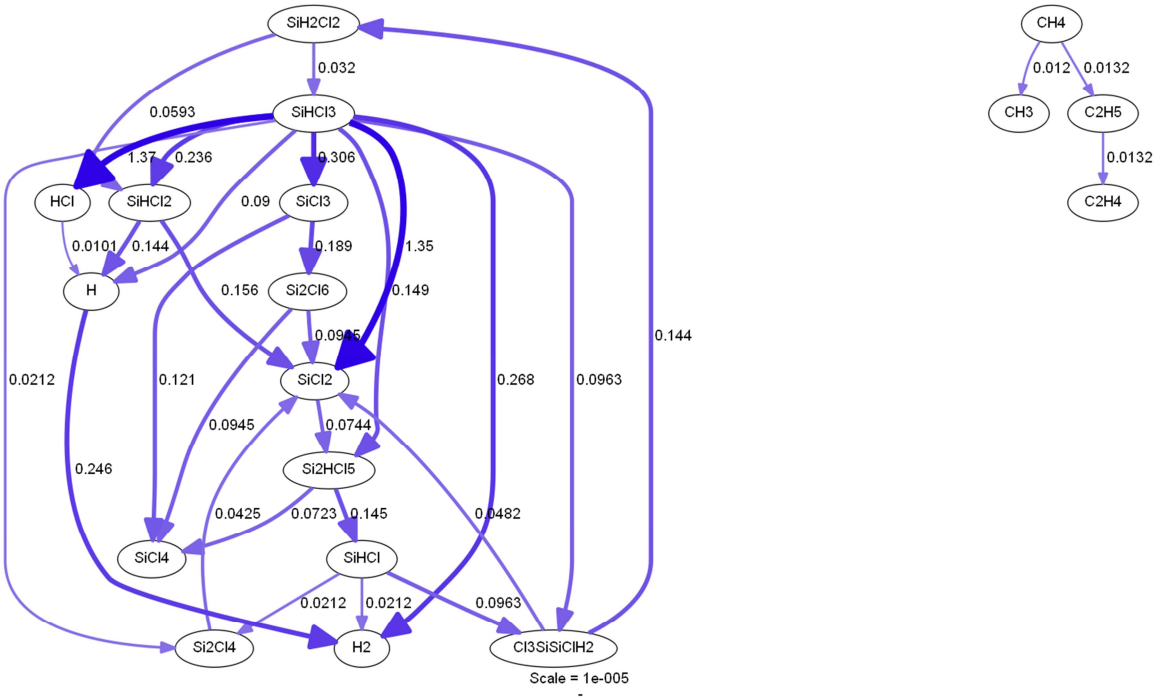


Figure V.13 – Analyse des flux réactionnels nets de H à T=1070°C, t_s=0,1s P_{totale}=2kPa et composition initiale α=10 et C/Si_{gaz}=3. Seuls les flux nets supérieurs à 1% de l'échelle sont représentés.

Une analyse DRX réalisée à partir d'un dépôt élaboré à 1070°C est présentée à la figure V.14. L'analyse DRX indique une phase unique de SiC_β. Le coefficient de texture TC_{111}, égal à 0,87 indique une forte orientation préférentielle du dépôt selon l'axe <111>. La taille des domaines cohérents est en moyenne de 90 nm, indiquant la forte cristallinité du dépôt.

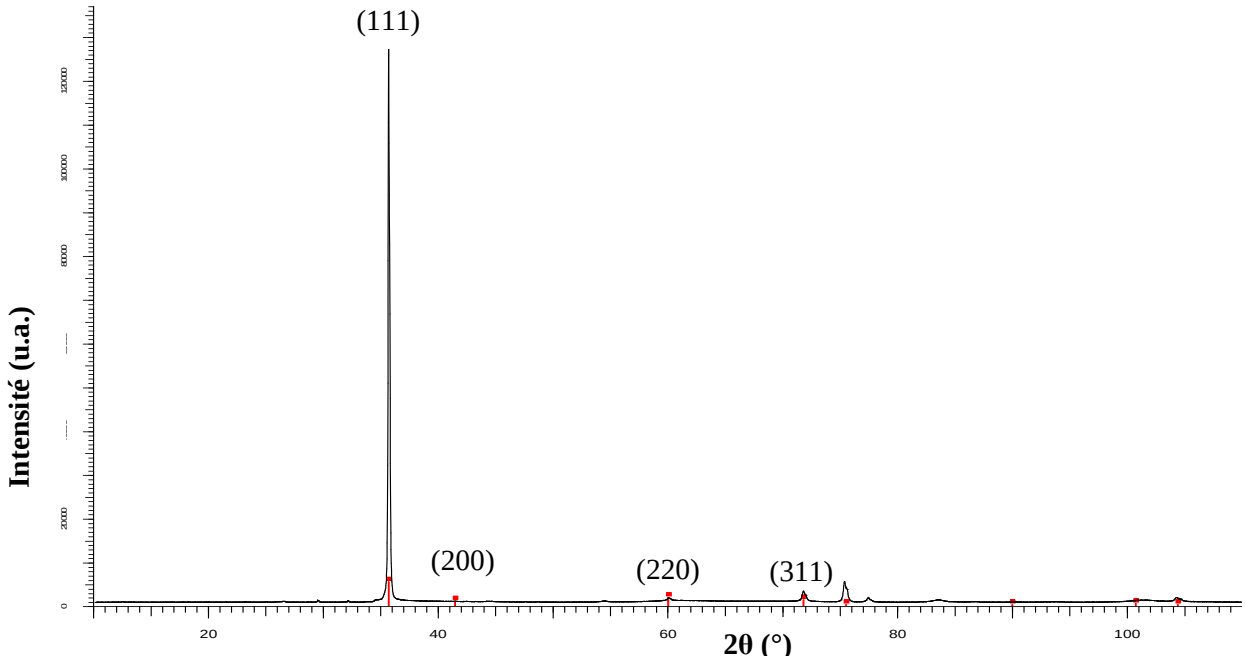


Figure V.14 – Diffractogramme X du dépôt élaboré à partir d'un mélange $SiHCl_3/CH_4/H_2$ α=10 β=0,33 Q_{total}=280 sccm à T=1070°C et P=2kPa. (Essai 84)

Le comportement des hydrocarbures insaturés (acétylène, éthylène et propylène) est étudié par la suite. Les vitesses de prise de masse et la composition du solide formé à partir de ces espèces sont présentées en fonction de la température à la figure V.15, la microstructure en figure V.16 et enfin la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en figure V.17.

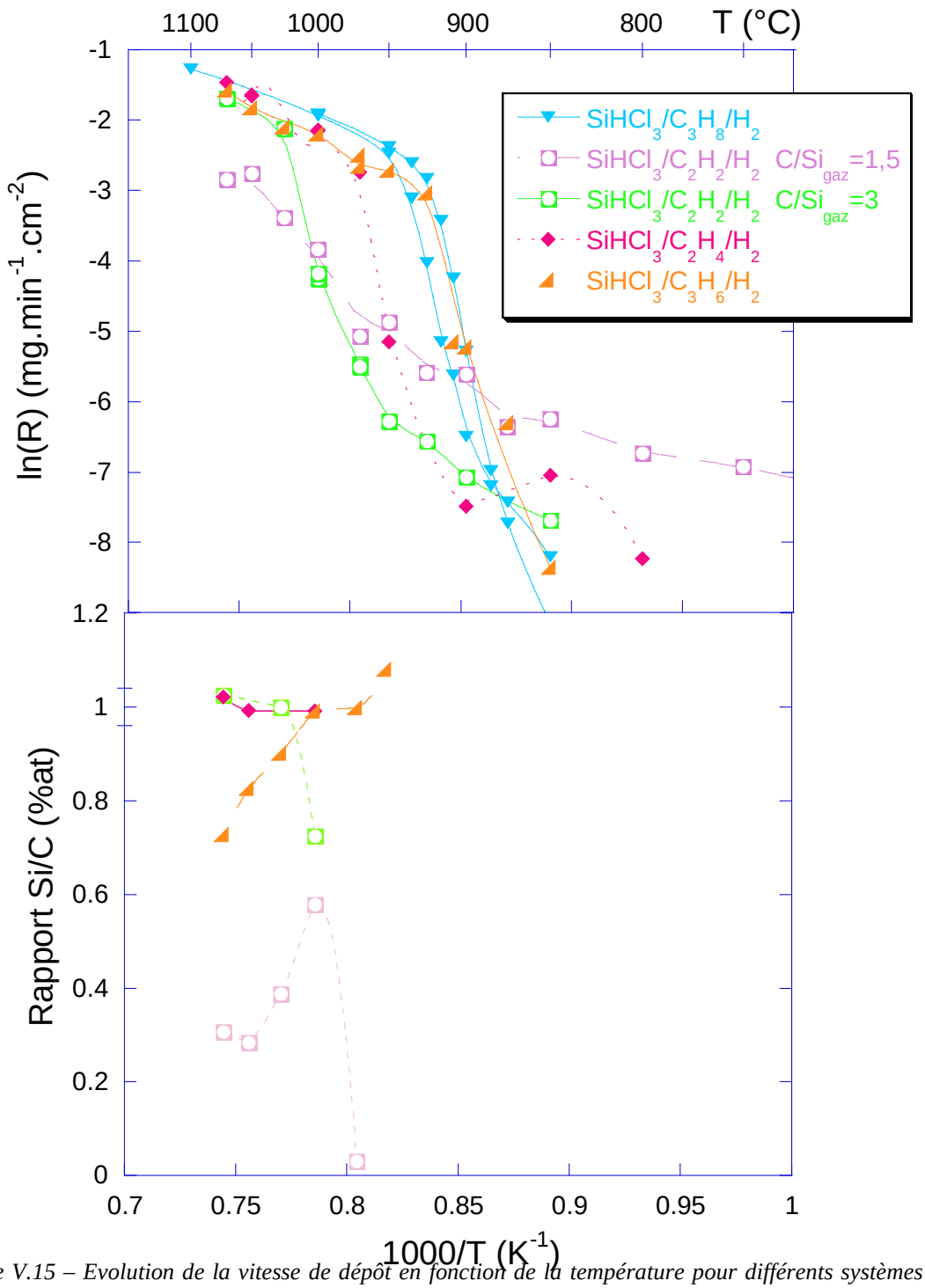
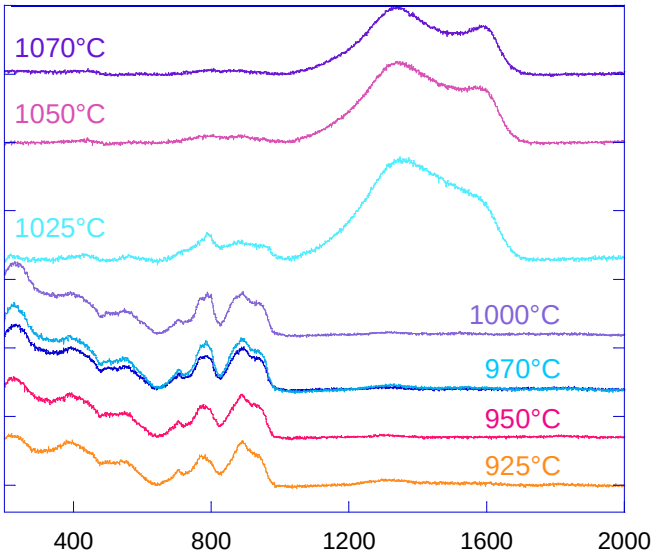
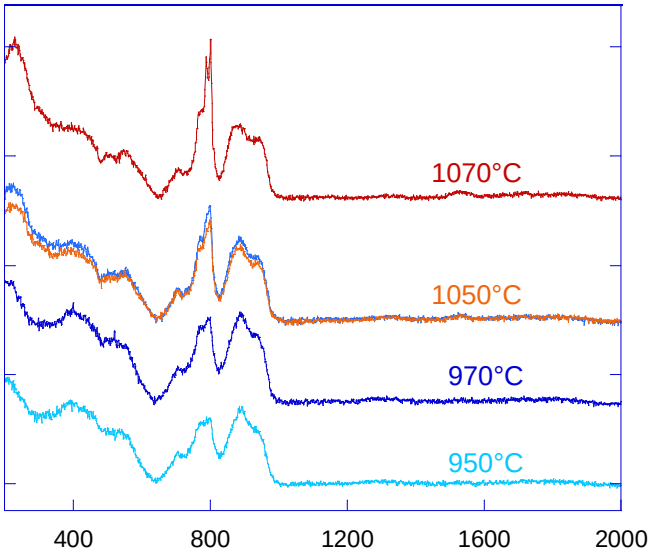


Figure V.15 – Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température pour différents systèmes bi-sourcés à base d'hydrocarbures insaturées portés à P_{totale}=2kPa et Q_{total} = Q_{SiHCl3} + Q_{H2} + $Q_{hydrocarbure}$= 220+$Q_{hydrocarbure}$ soit Q_{C2H2}=30 sccm, Q_{C2H4}=30 sccm, Q_{C3H6} =20 sccm et Q_{C3H8}=20 sccm avec un ratio C/Si_{gaz} du mélange initial constant de 3.

a) $SiHCl_3/C_3H_6/H_2$



b) $SiHCl_3/C_2H_4/H_2$



c) $SiHCl_3/C_2H_2/H_2$

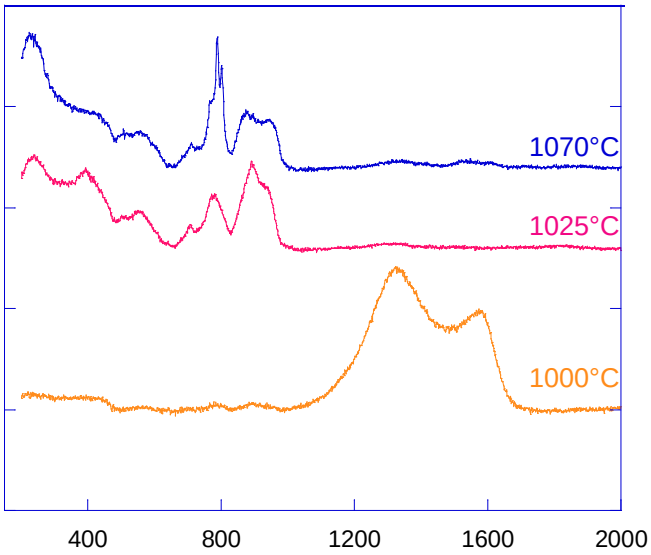


Figure V.16 – Evolution du solide en fonction de la température de la zone chaude pour différents mélanges $SiHCl_3$/hydrocarbure/H_2 avec en guise de précurseur carboné a) propylène, b) éthylène c)acétylène avec un ratio C/Si_{gaz}=3(excepté dans le cas de l'acétylène où le ratio est abaissé à 1,3).

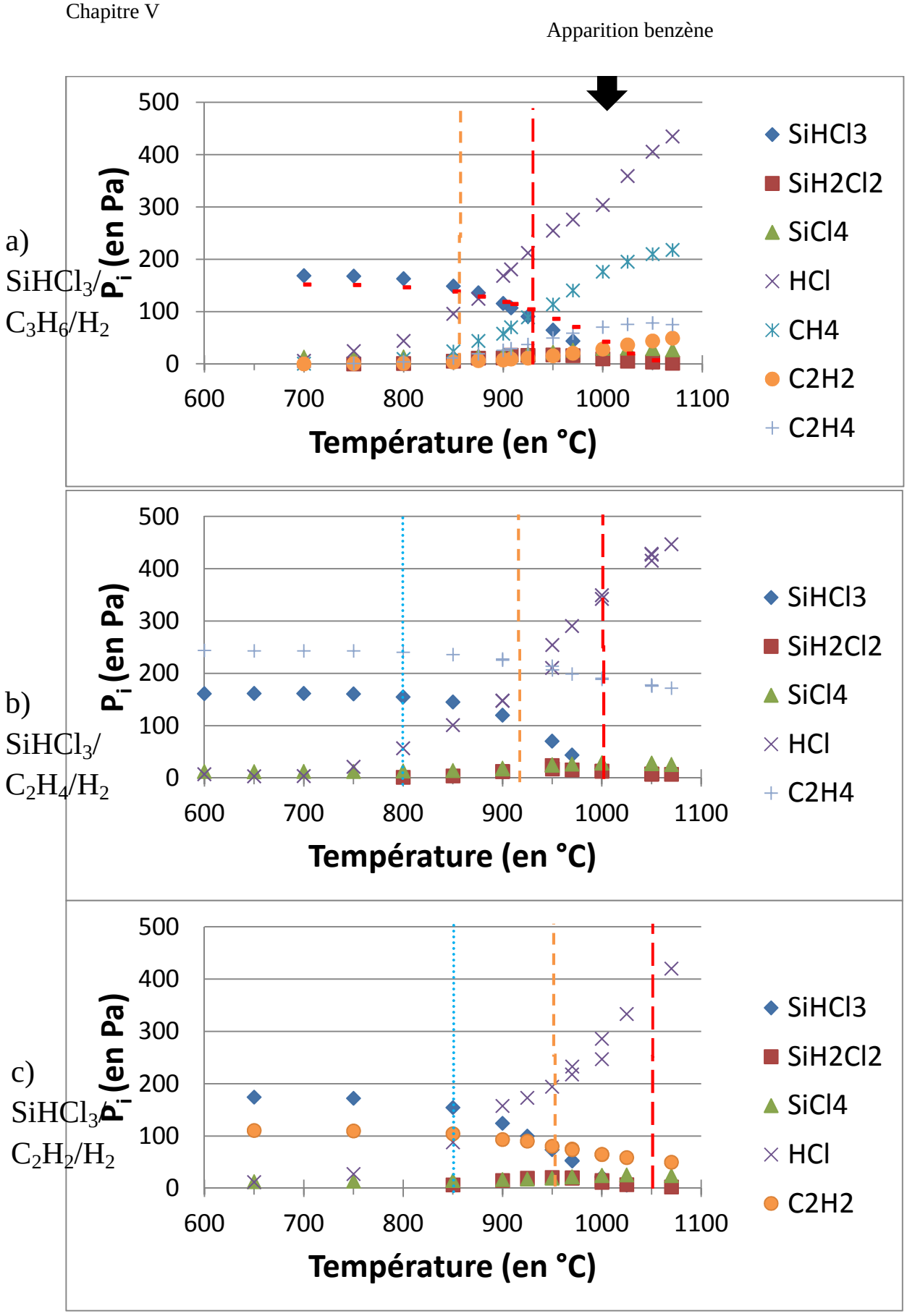


Figure V.17 – Evolution de la composition de la phase gazeuse en fonction de la température de la zone chaude pour différents mélanges $SiHCl_3$/hydrocarbure/H_2 avec en guise de précurseur carboné a) propylène, b) éthylène c)acétylène avec un ratio C/Si_{gaz}=3.

L'évolution du système à base **d'éthylène** est similaire à celle observée pour le propane, avec trois régimes cinétiques distincts.
Le premier, à basse température jusqu'à 900°C, présente des vitesses de dépôt et des énergies d'activation très similaires à celles obtenues avec le propane bien que l'éthylène ne soit pas encore décomposé (figure V.15).
Le second régime cinétique, entre 900 et 970°C, a une énergie d'activation de plus de 1000kJ/mol, très similaire à celle associée au régime RCC2. **En phase gazeuse, l'entrée dans ce régime coïncide avec le début de la décomposition de l'éthylène mais aucune autre espèce carbonée n'est détectée en sortie de réacteur.** L'évolution des fractions molaires en fonction de la température (figure V.18) confirme que de très faibles quantités d'espèces stables sont produites dans ces conditions.
Enfin, un troisième régime de dépôt apparait au-delà de 970°C avec une énergie d'activation de 140kJ/mol et des cinétiques de dépôt très similaires à celles observées pour le propane. Le solide est alors stœchiométrique et la cristallinité de SiC augmente avec la température (figures IV.15 et IV.16.b). En phase gazeuse, l'éthylène poursuit sa décomposition mais à 1070°C, **il reste encore en sortie de réacteur la moitié de la quantité d'éthylène injecté et toujours aucune autre espèce carbonée n'est détectée.** Dans ces conditions, la modélisation prédit la formation de C_2H_2 dans des proportions très similaires à celles observées dans le système à base propane. La consommation via des réactions hétérogènes de C_2H_2 ou de ses intermédiaires réactionnels (comme $^{\bullet}C_2H_3$, d'après l'analyse des flux réactionnels en figure V.16) pourrait expliquer cette observation. Notons que les quantités de $^{\bullet}CH_3$ formées sont inférieures d'un à deux ordres de grandeur à celles observées dans le système à base propane.
L'analyse des flux réactionnels (figure V.19) indique que les premières étapes de décomposition de C_2H_4 permettent de former le radical $^{\bullet}C_2H_3$ et les espèces C_2H_2 et C_4H_6. L'hydrogène atomique est majoritairement fourni le système chlorosilicié.
Cette étude confirme le fait que C_2H_4 peut se décomposer en quantité significative dans les conditions à l'étude. $^{\bullet}C_2H_3$, un des principaux radicaux issus de la première étape de la décomposition de C_2H_4 par une réaction radicalaire faisant intervenir l'hydrogène atomique, est confirmé dans un rôle de précurseur effectif de C dans le dépôt de SiC.

a)

b)

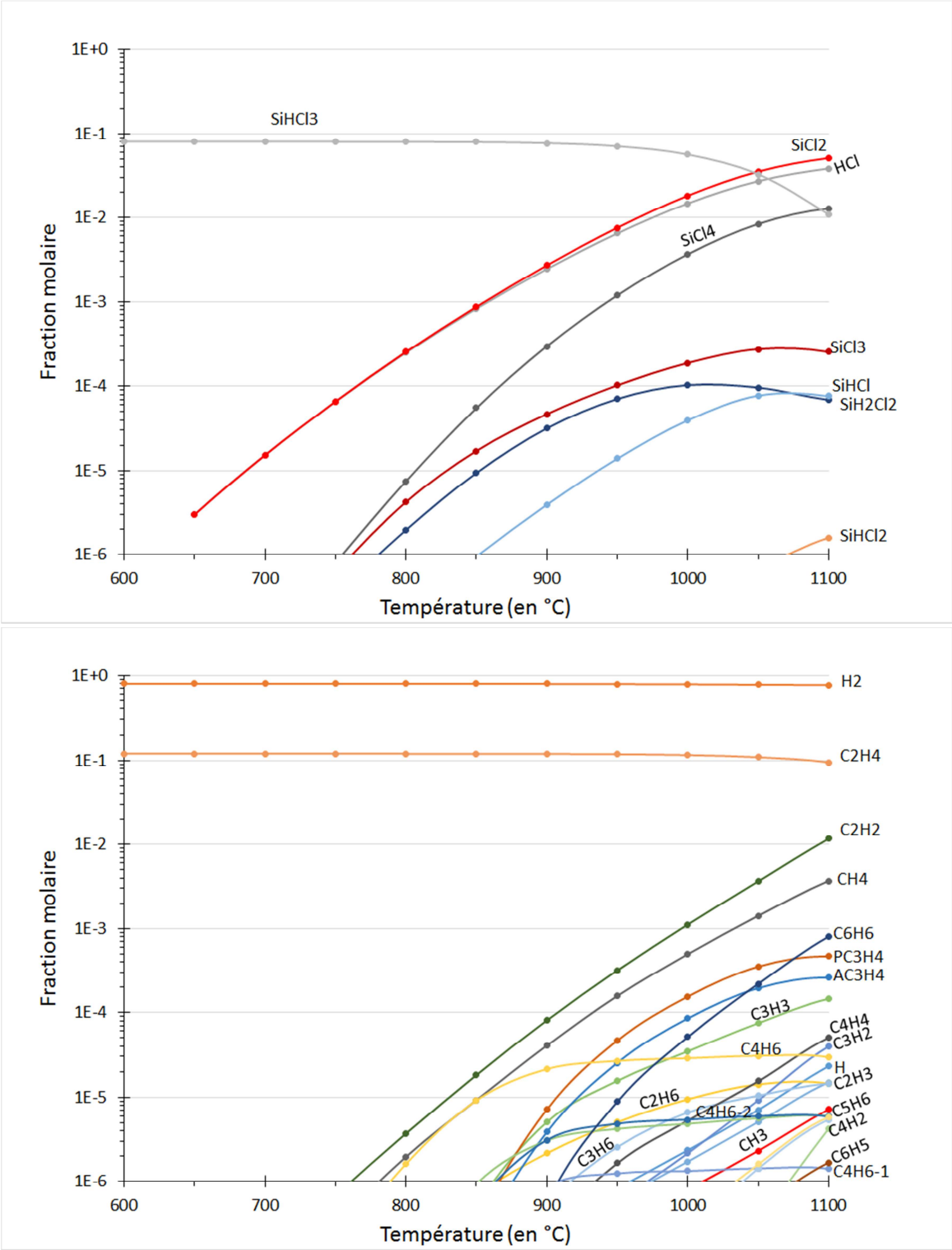


Figure V.18 – Evolution des fractions molaires des différentes espèces a) Si-Cl et HCl b) C-H, ˙H et H_2, du mélange $SiHCl_3/C_2H_4/H_2$ porté à différentes températures, P_{totale}=2kPa, t_s=0,1s et α=10 et C/Si_{gaz}=3.

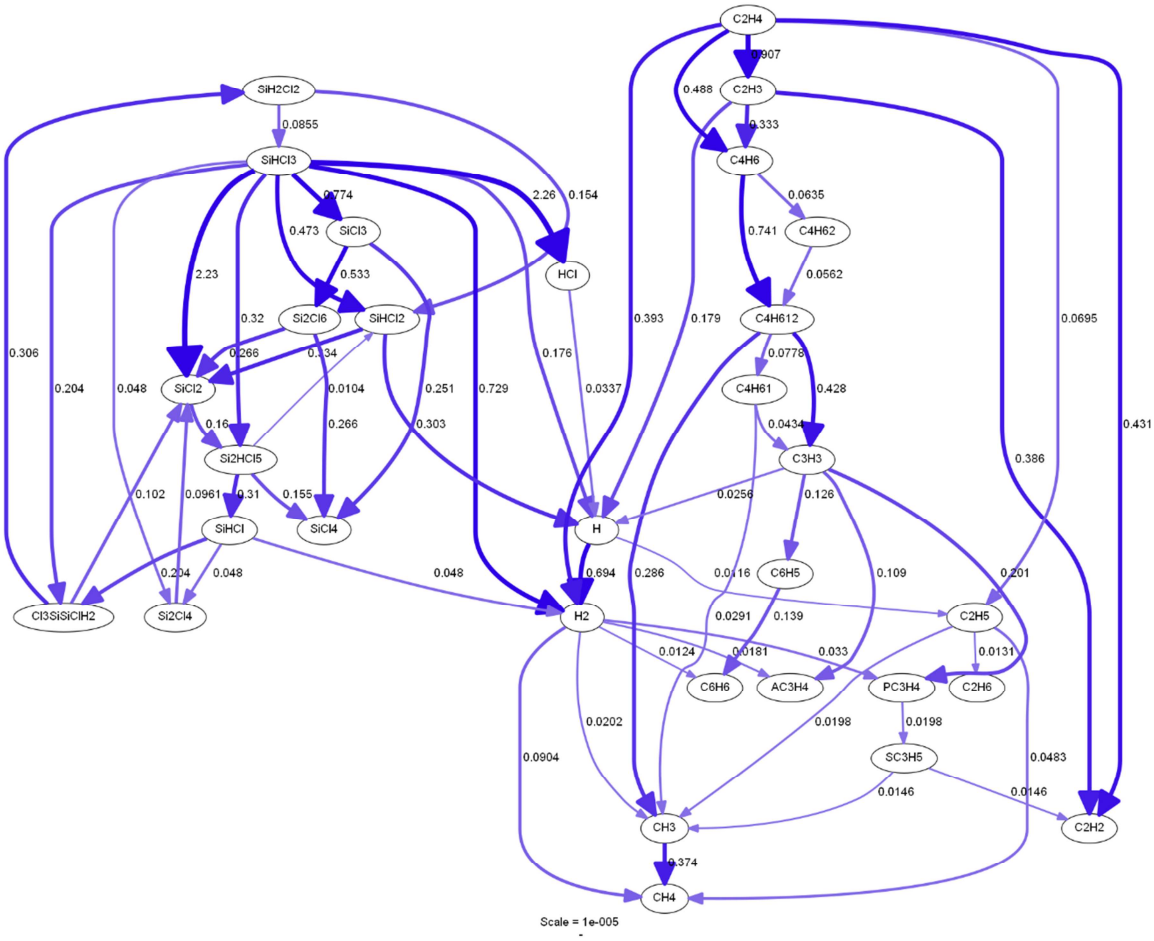


Figure V.19 – Analyse des flux réactionnels nets de H avec le système $SiHCl_3/C_2H_4/H_2$ à T=1000°C, t_s=0,1s P_{totale}=2kPa et composition initiale α=10 et C/Si_{gaz}=3. Seuls les flux nets supérieurs à 1% de l'échelle sont représentés.

Avec le système à base **acétylène**, en respectant la règle de conservation du rapport C/Si_{gaz}=3, deux régimes de dépôt sont observés. Le premier correspond à une énergie d'activation faible de l'ordre d'une centaine de kJ/mol entre 600 et 875°C, puis le second apparait au-dessus de 900°C avec une énergie d'activation de 250 kJ/mol (figure V.15). Parmi les systèmes étudiés, ce système présente les cinétiques de dépôt les plus élevées à basse température. En revanche, à haute température, les cinétiques de dépôt sont très faibles comparativement à celles observées avec les autres hydrocarbures. **L'ensemble des conditions conduit à un large excès de carbone dans le dépôt**. Enfin, l'analyse de la phase gazeuse n'a pu être effectuée correctement à cause de la formation de résidus solides sur le hublot de la cellule d'analyse, dont les bandes IRTF se superposent à celles de l'acétylène, comme cela a déjà été décrit pour certaines conditions avec le système de référence (figure IV.8).

L'évolution de l'acétylène de composition C/Si_{gaz}=3 est très différente des systèmes précédemment étudiés. Ceci nous a amené à étudier une deuxième composition avec un ratio C/Si_{gaz} plus faible égal à 1,3. L'évolution de la cinétique en fonction de la température devient alors similaire à celle obtenue avec le système à base de propane, avec trois régimes de dépôt distincts (figure V.14). Le premier apparait dès 850°C avec une énergie d'activation de 160kJ/mol, une température qui coïncide avec le début de la décomposition d'acétylène (figure V.15.c). Cependant, la formation d'aucune autre espèce carbonée n'est observée en sortie de réacteur. Le second régime est observable à partir de 925°C, une température supérieure de 50°C à celle mesurée pour le propane lors de l'entrée dans le régime RCC2. **En fin du second régime à**

1000°C, le dépôt est excédentaire en carbone. A 1025°C, température qui coïncide avec l'entrée dans le dernier régime de dépôt dont l'énergie d'activation est de l'ordre de la centaine de kJ/mol, **le dépôt devient stœchiométrique**. A ces températures, il reste encore près de 50% de la quantité initiale d'acétylène en sortie de réacteur et aucune autre espèce carbonée n'est détectée.
L'analyse des flux réactionnels de $^{\bullet}H$ est représentée à la figure V.20. La modélisation confirme la très faible décomposition de C_2H_2. Le mécanisme de décomposition de $SiHCl_3$ semble se dérouler normalement même si dans ces conditions la formation de l'hydrogène atomique n'est une fois encore plus assurée par les espèces carbonées, ce qui limite la formation du radical $^{\bullet}SiCl_3$, comme observé dans le système à base méthane (figure V.13).
C'est la première fois qu'une transition d'un dépot excédentaire en carbone à un dépôt stœchiométrique est observée avec l'augmentation de la température. Avec le système à base propane, l'inverse était généralement observé. **Ainsi, la cinétique de dépôt élevée et l'excès de carbone retrouvé à basse température alors que le précurseur initial n'est pratiquement pas décomposé tendent à confirmer le fait que C_2H_2 est un précurseur effectif de C**. Les hautes températures permettent d'obtenir un dépôt de SiC pur en activant les mécanismes unimoléculaires responsables de la formation de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$.

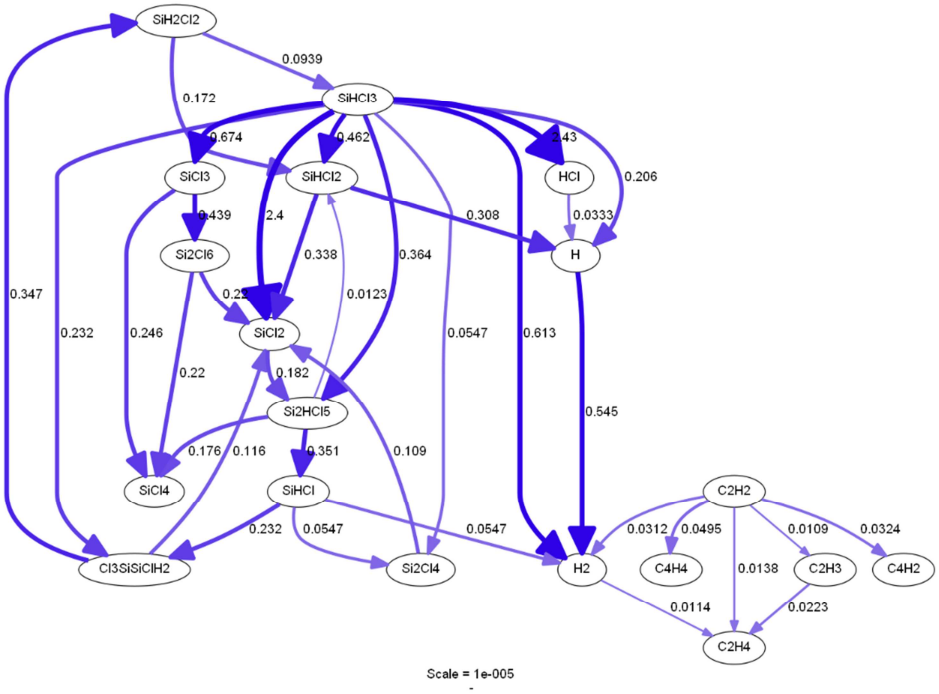


Figure V.20 – Analyse des flux nets de H à T=1000°C, ts=0,1s P_{totale}=2kPa et α=10 et C/Sigaz=1,5 avec le système $SiHCl_3/C_2H_2/H_2$. Seules les flèches associées à un flux net supérieur à 1% de l'échelle sont représentées.

Le système à base de **propylène** présente une évolution de la cinétique de dépôt avec la température assez similaire à celle obtenue à partir du système à base de propane (figure V.15).
Un premier régime de dépôt apparait à partir de 850°C et son énergie d'activation est de 780kJ/mol. Les vitesses associées sont similaires à celles observées dans le régime RCC2 du propane. Le début de la décomposition du propylène coïncide avec l'apparition de ce régime et entraîne la formation de méthane et d'éthylène.
Un second régime similaire au régime RCC3+RTM du propane apparait vers 925°C : il a une énergie d'activation de 131kJ/mol et les vitesses sont légèrement plus faibles que celles obtenues avec le propane. Jusqu'à 1000°C, le solide élaboré est stœchiométrique et les rapports des

intensités des pics TO et LO du SiC sont inversés (figure V.16) comme dans les cas de dépôts texturés <220> élaborés à basse température et fort ratio C/Si_{gaz} à partir du système de référence (figure III.20 et III.43). En phase gazeuse, la décomposition du propylène est assez avancée, la production de méthane et d'éthylène se poursuit et la présence d'acétylène est relevée (figure V.17.a). **Au-dessus de 1000°C, un excès de carbone libre amorphe apparait dans le dépôt alors que du benzène est détecté en sortie de réacteur. Cet excès de carbone augmente avec la température sans qu'intervienne de changement de régime cinétique.**

L'analyse des flux réactionnels à T=925°C est représentée à la figure suivante. De nombreux radicaux ($^{\bullet}C_3H_7$, $^{\bullet}C_3H_5$ $^{\bullet}CH_3$) et espèces stables (C_2H_4 et C_2H_2) sont issus des premières étapes du mécanisme de décomposition de C_3H_6. Parmi les flux les plus élevés, on identifie celui associé à C_3H_5 **via la réaction de métathèse entre l'hydrogène atomique et le propène**. Une voie vers le benzène se dessine à partir de $^{\bullet}C_3H_5$ en passant par C_3H_4 puis $^{\bullet}C_3H_3$.

Cette étude confirme le fait que C_3H_6 se décompose plus favorablement avec l'augmentation de température. Parmi les nombreuses espèces issues de sa décomposition, la formation de $^{\bullet}C_3H_5$ est propre à ce précurseur initial. Au vu des spectres Raman des dépôts, le lien entre la présence du **radical $^{\bullet}C_3H_5$ et l'orientation préférentielle <220> est renforcé.**

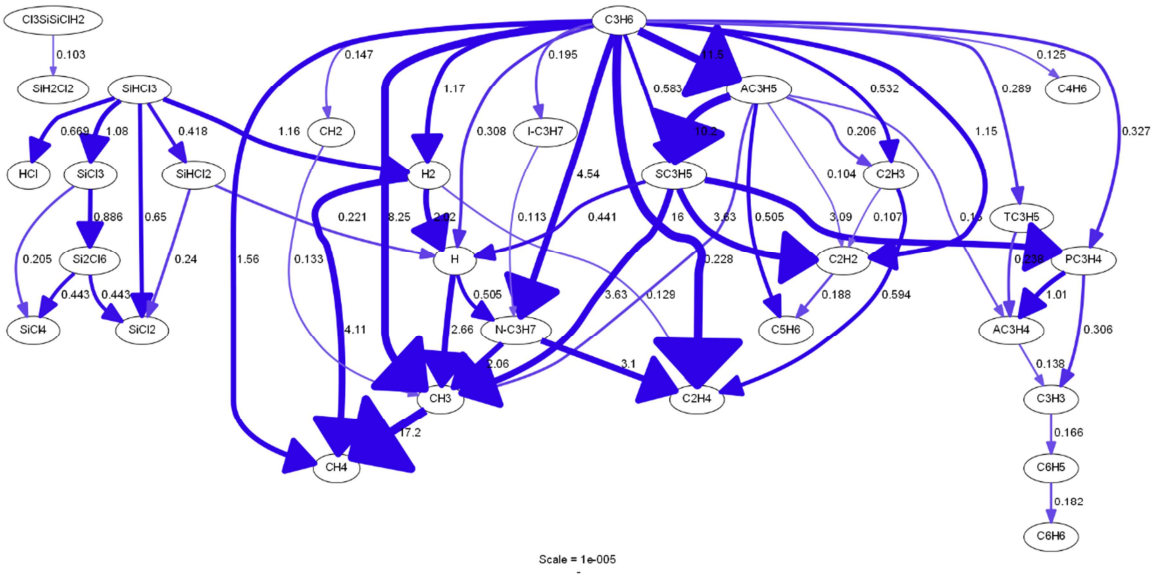


Figure V.21 – Analyse des flux nets de H à T=925°C, ts=0,1s P_{totale}=2kPa et α=10 et C/Si_{gaz}=3 avec le système $SiHCl_3/C_3H_6/H_2$. Seules les flèches associées à un flux net supérieur à 1% de l'échelle sont représentées.

ii. Etude en fonction de la pression partielle en hydrocarbure

L'influence de la pression partielle de propane a été étudiée sous différents aspects dans les chapitres précédents : cinétique (figure III.22), composition du solide (figure III.23), composition de la phase gazeuse (figure IV.11) et analyse des flux réactionnels (figures IV.23, IV.37 et IV.38). Trois domaines cinétiques apparaissent avec l'augmentation de P_{C3H8}. Aux faibles pressions partielles, la cinétique est en régime RCC2, associée à un ordre partiel élevé vis-à-vis de C_3H_8. Le dépôt est excédentaire en silicium et les flux de décomposition des précurseurs initiaux sont répartis à parts égales entre réactions de décomposition unimoléculaire et réactions de métathèse. L'augmentation de pression partielle de C_3H_8 provoque une transition vers le régime RCC3+RTM. Le dépôt est stoechiométrique, l'ordre partiel associé à C_3H_8 est nul et des flux de décomposition significatifs apparaissent à partir de C_2H_6, C_3H_6 et C_2H_4. Des pressions partielles supérieures de C_3H_8 entraînent une diminution de la vitesse de dépôt, l'apparition d'un excès de carbone dans le dépôt et l'apparition de nouvelles voies réactionnelles vers des espèces de haut poids moléculaire.

L'objectif est maintenant de voir quels sont les changements induits par la pression partielle d'un nouveau précurseur initial de carbone. A partir de l'étude de l'influence de la température précédente, un régime de dépôt commun à l'ensemble des différents systèmes gazeux est observé aux plus hautes températures. Le dépôt est stœchiométrique pour l'ensemble des systèmes au-delà de la température d'apparition de ce régime mais cette température caractéristique est différente pour chacun des hydrocarbures. C'est cette température qui est choisie pour l'étude suivante. Les études de cinétique sont présentées à la figure V.21 en regard des compositions atomiques du solide, l'analyse de la microstructure et l'analyse de la phase gazeuse en sortie de réacteur respectivement aux figures V.22 et V.23.

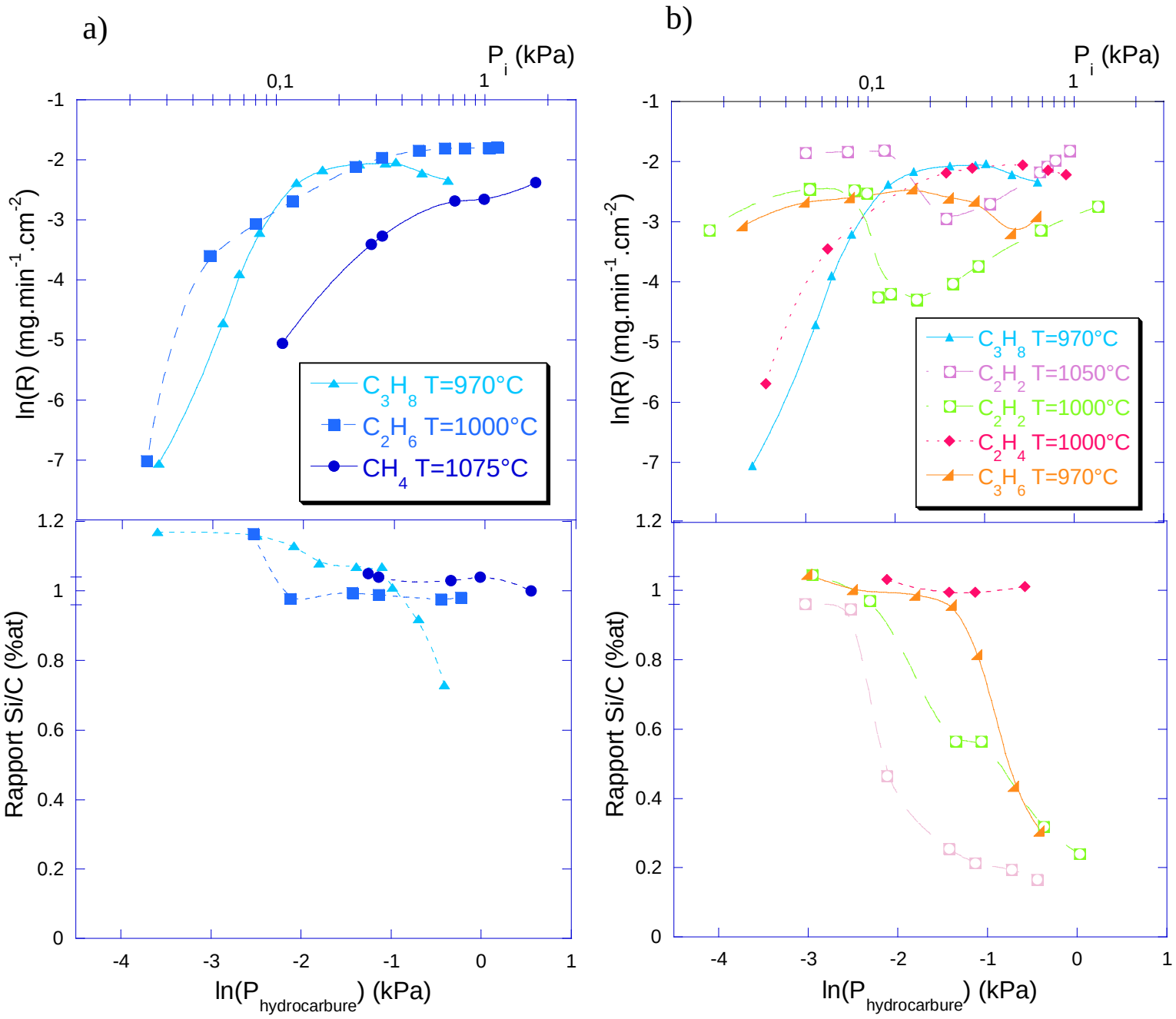


Figure V.22– Evolution de la vitesse de dépôt R en fonction de la pression partielle de l'hydrocarbure à P_{totale}≈2kPa et différentes températures. La pression partielle initiale d'hydrocarbure est contrôlée par le débit d'hydrocarbure et le changement de pression totale (P_{totale}=1,8+$P_{hydrocarbure}$) alors que les autres paramètres sont conservés (Q_{H2}=200sccm Q_{SiHCl3}=20 sccm et P_{H2}=1,667kPa et P_{TCS}=0,167kPa). (Essais 45, 73, 49, 63, 67, 70 et 72)

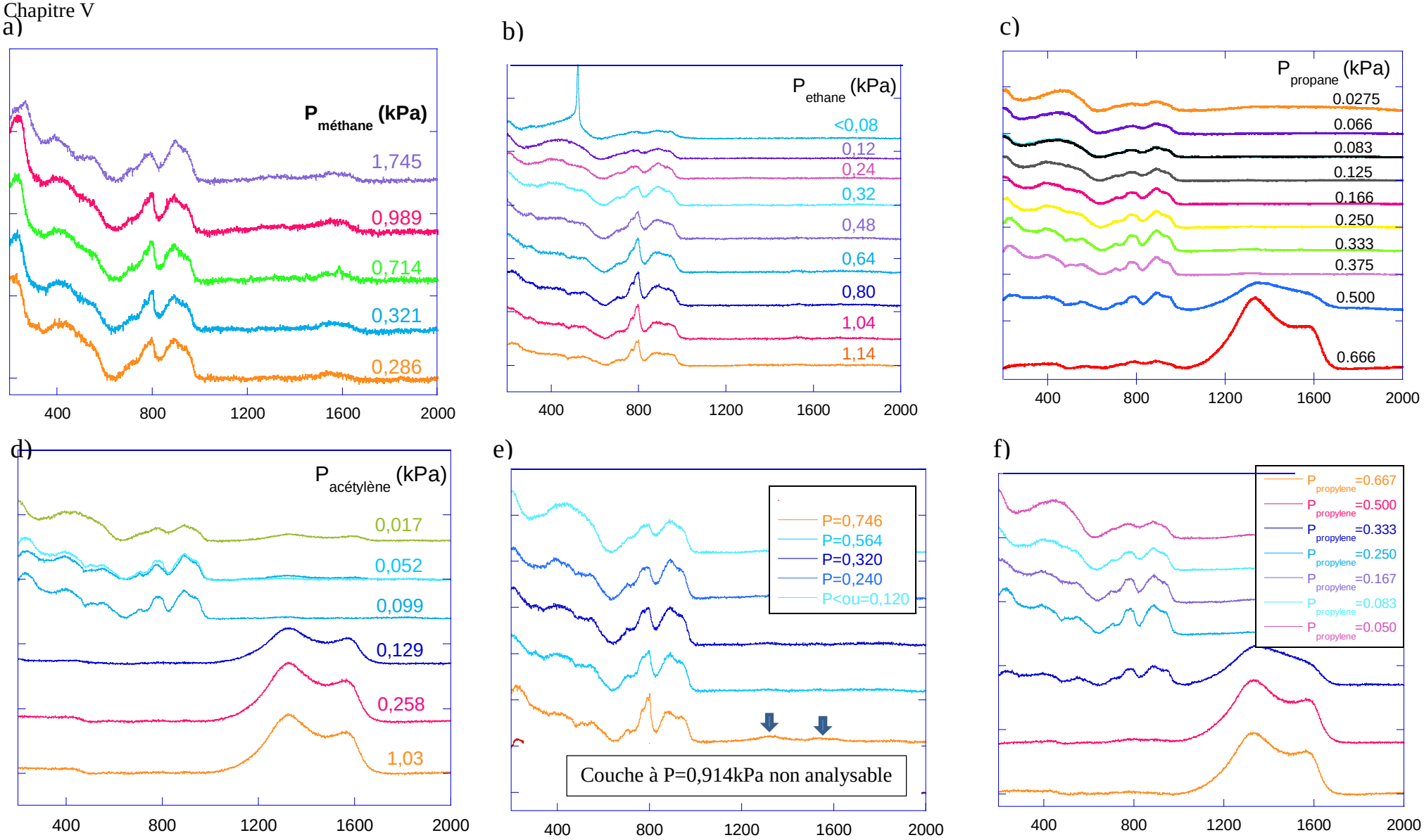
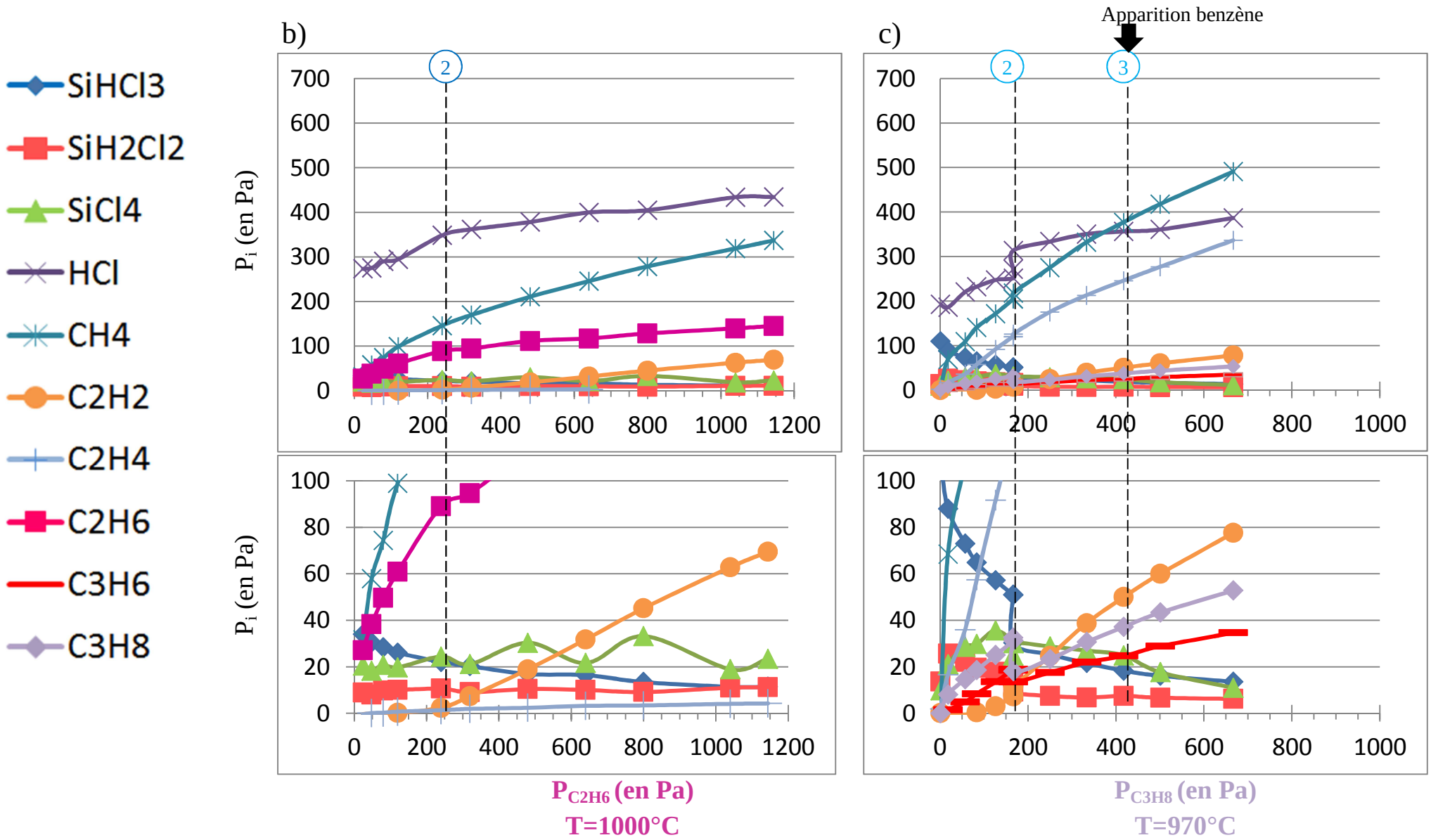
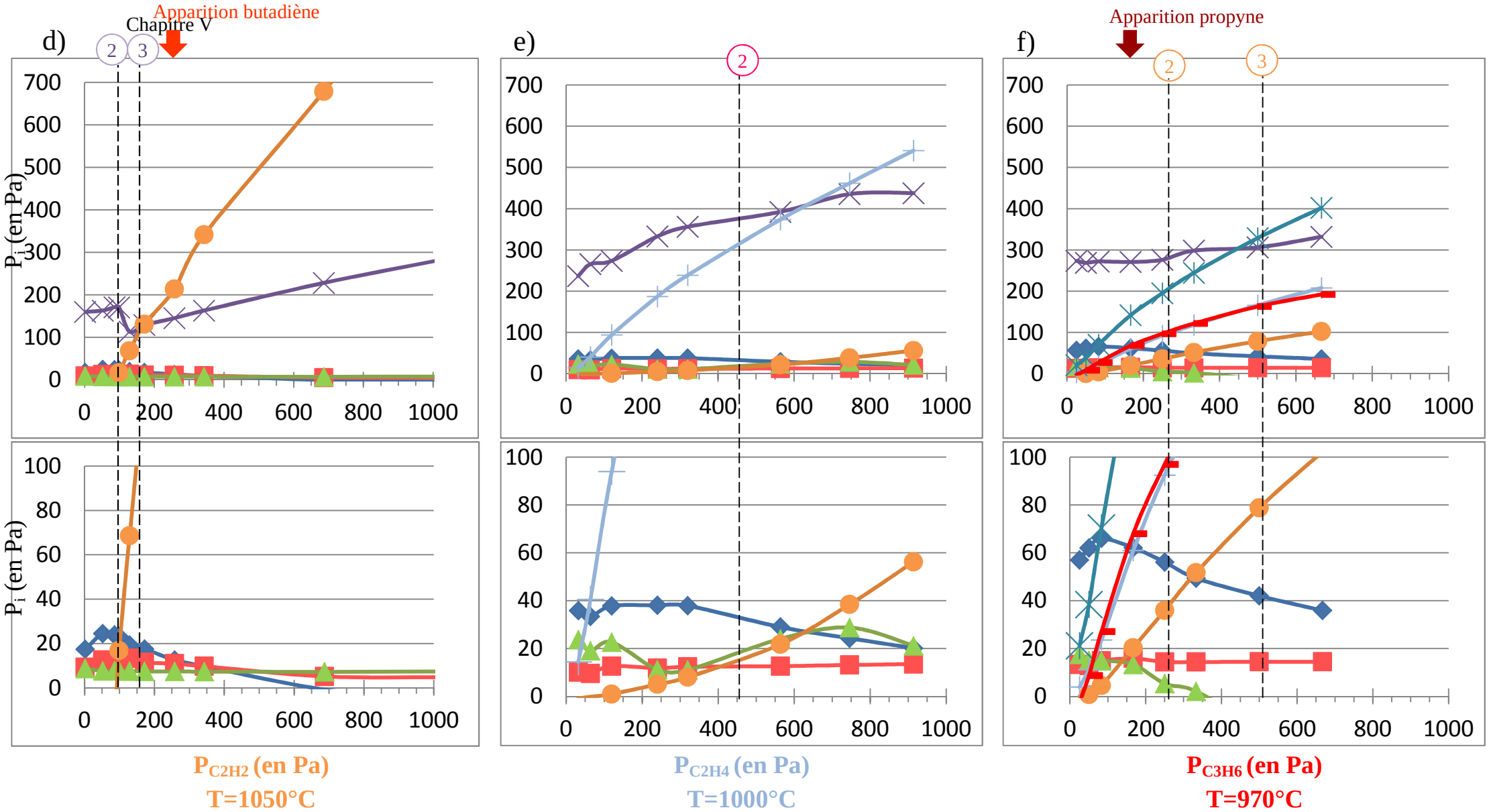


Figure V.23 Spectres Raman en section transverse des dépôts élaborés à différentes températures à base de a) méthane à T=1075°C, b) éthane T=1000°C, c)propane à T=970°C, d) acétylène (C/Si=1,3) à T=1050°C, e) éthylène à T=1000°C, f) propylène à T=970°C


SiHCl3
SiH2Cl2
SiCl4
HCl
CH4
C2H2
C2H4
C2H6
C3H6
C3H8
b)
c)
Apparition benzène
2
3
P_i (en Pa)
P_{C2H6} (en Pa)
T=1000°C
P_{C3H8} (en Pa)
T=970°C



P_{C2H2} (en Pa)
T=1050°C

P_{C2H4} (en Pa)
T=1000°C

P_{C3H6} (en Pa)
T=970°C

Figure V.24 Composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction de la pression partielle de b) éthane à T=1000°C. c) propane à T=970°C. d) acétylène à 1050°C. e) acétylène à T=1050°C. f) propène à T=970°C.

Avec l'augmentation de P_{CxHy}, jusqu'à quatre domaines cinétiques distincts peuvent être observés. Aux très faibles pressions partielles d'hydrocarbure, un premier domaine commun à l'ensemble des précurseurs est caractérisé par une forte augmentation de la vitesse de dépôt avec P_{CxHy}. Le dépôt est alors constitué de SiC plus ou moins bien cristallisé et de silicium libre.

L'augmentation de P_{CxHy} se traduit par une stabilisation de la vitesse de dépôt et la formation d'un dépôt de SiC pur dans un second domaine cinétique : vitesse et composition sont alors indépendantes de P_{CxHy}. L'étendue de ce second domaine dépend du précurseur carboné. Le tableau V.I permet de comparer cette étendue en ratio C/Si_{gaz} du mélange gazeux initial, une échelle normalisée de la pression partielle.

Tableau V.1 Récapitulatif des gammes de rapport C/Si et des vitesses associées au domaine de dépôt 2 pour chacun des précurseurs de carbone étudiés

	C_3H_8	C_3H_6	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	CH_4
Température (°C)	970	970	1000	1000	1050	1075
Gamme C/Si_{gaz}	3-6	2-3	8-14	5-7	0,9 (T=1000°C)	/
R_{max} (en $mg.min^{-1}.cm^{-2}$)	0,010	0,007	0,013	0,010	0,007	>0,008

Les vitesses maximales de dépôt de SiC ne dépendent pas uniquement de la température. Deux systèmes se distinguent des autres. D'une part **le système à base éthane qui présente la vitesse de dépôt la plus élevée et qui offre la possibilité d'obtenir un dépôt de SiC pur sur un large domaine de pression partielle**. D'autre part l'acétylène qui permet d'obtenir un dépôt de SiC pur avec la plus faible pression partielle d'hydrocarbure de l'étude.

Pour certains hydrocarbures (C_3H_8, C_3H_6 et C_2H_2), deux domaines supplémentaires peuvent être observés. Le troisième domaine est associé à une diminution plus ou moins importante de la vitesse de dépôt, modérée pour le propane et le propylène et très brutale pour l'acétylène. Ainsi, l'augmentation du rapport C/Si_{gaz} réduit la vitesse de dépôt au-delà d'une certaine limite de pression partielle variable selon le précurseur. **Le dépôt devient alors excédentaire en carbone. Au niveau de la phase gazeuse, l'entrée dans ce domaine cinétique coïncide avec une pression partielle d'acétylène supérieure à environ 60 Pa et l'apparition de nouvelles espèces carbonées de plus haut poids moléculaire (benzène pour le propane, propyne pour le propylène et butadiène pour l'acétylène).**

Enfin, le quatrième domaine est caractérisé par une reprise de l'augmentation des vitesses de dépôt avec P_{CxHy}, le dépôt étant toujours largement excédentaire en carbone. Ce domaine est clairement visible pour l'acétylène et semble apparaitre également avec le propène.

3. Synthèse et discussion

Cette étude expérimentale et théorique de l'évolution de la composition de la phase gazeuse a permis de mesurer l'influence des précurseurs initiaux de silicium et carbone sur la cinétique et la composition du dépôt. Nous allons maintenant confronter ces résultats à ceux obtenus avec le système à base propane et ceux de la littérature.

L'influence du précurseur de silicium sur la vitesse de dépôt de SiC a été étudiée en remplaçant $SiHCl_3$ par $SiCl_4$. Les vitesses de dépôt mesurées avec $SiCl_4$ sont largement plus faibles que celles obtenues à partir de $SiHCl_3$. Eversteyn a effectué une comparaison similaire pour le dépôt de silicium (figure I.31) et montré que les vitesses de dépôt obtenues à 1000°C avec $SiCl_4$ sont 5 fois plus faibles que celles obtenues avec $SiHCl_3$ [Eversteyn 1974].
D'après l'étude de la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique, $SiCl_4$ est une espèce thermodynamiquement plus stable que $SiHCl_3$ (figure V.1). $SiCl_4$ va donc se décomposer moins facilement à haute température. Le mécanisme réactionnel de décomposition de $SiCl_4$ proposé par Nishizawa *et al.* pour le dépôt de silicium à partir d'un mélange $SiCl_4/H_2$ [Nishizawa 1981] présente $SiHCl_3$ comme un intermédiaire réactionnel qui conduit à la formation de $^{\cdot\cdot}SiCl_2$, qui est lui-même considéré comme le précurseur effectif de dépôt de silicium (figure I.30.b). Ainsi, les différences de vitesse de dépôt pourraient s'expliquer par un chemin réactionnel de formation des précurseurs effectifs de dépôt plus complexe et moins rapide. L'étude en fonction de la température présentée en figure V.3 montre que $SiCl_4$ se décompose moins facilement que $SiHCl_3$, ce qui limite la formation de précurseur effectif de silicium pour le dépôt (figure V.4) et expliquerait ainsi une diminution significative des vitesses de dépôt (figure V.2). Dans ces conditions, la vitesse de dépôt est indépendante de la température, ce qui semble indiquer **une limitation par le transfert de masse, alors que le dépôt est excédentaire en carbone et qu'aucun produit de décomposition de $SiCl_4$ n'est détectable en quantité significative. Ces résultats sont similaires à ceux observés lors de l'étude en température du mélange à fort ratio C/Si_{gaz} et faible P_{SiHCl3} (figures III.37 et IV.20).**
Les expériences présentées dans ce mémoire se limitent aux températures inférieures à 1100°C. Si l'on se fie aux différentes études présentées dans le chapitre bibliographique, l'exploration de températures plus élevées montrerait certainement davantage de similitudes entre les deux systèmes. Par exemple, Lin et Hon ont employé dans un réacteur à paroi froide un mélange $SiCl_4/C_3H_8/H_2$ (débits respectifs de 120, 15 et 2000 sccm soit α=16,7 et un ratio C/Si_{gaz}=0,4) à P_{totale}=13,3kPa, entre 1300 et 1500°C [Lin 1995]. L'énergie d'activation associée à la vitesse de dépôt est de 89 kJ/mol, une valeur similaire à celle observée dans le régime RTM+RCC3 du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ (110kJ/mol en figure III.4).

L'influence du précurseur initial de carbone a été ensuite étudiée. Les études cinétiques en fonction de la température montrent des comportements très similaires, mais décalés en température suivant le choix du précurseur. Dans le tableau V.2, nous comparons les différents régimes cinétiques décrits avec le système à base propane dans le chapitre III avec ceux observés pour les différents précurseurs carbonés étudiés dans ce chapitre.

Tableau V.2 Récapitulatif de la température d'apparition des différents régimes, avec E_a l'énergie d'activation associée et R la vitesse de dépôt obtenue à T=1050°C

		C_3H_8	C_3H_6	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2 (étude C/Si=3)	C_2H_2 (étude C/Si=1,3)	CH_4
RTM+RCC3	R(1050°C) (en mg.min^{-1}.cm^2)	**≈0,014**	0.0126	0.0156	0.0151	/	≈0,012	≈0,0004
	$T_{apparition}$ (en °C)	**950**	925	970	1000	/	>1050	>1100
	E_a (en kJ/mol)	**110+/-9**	130	130	140	/	140	/
RCC2	$T_{apparition}$ (en °C)	**875-885**	>850	900	900-925	875	950	1015
	E_a (en kJ/mol)	**1180 +/- 44**	780	≈1100	1000	220	770	1000
RCC1	$T_{apparition}$ (en °C)	**>800**	/	/	>800	>600	850	>800
	E_a (en kJ/mol)	**≈400**	/	/	?	50	160	200

Aux températures intermédiaires, un régime de dépôt comparable au régime RCC2 du système à base propane est observé pour l'ensemble des précurseurs carbonés, caractérisé par une forte augmentation de la cinétique avec la température et des valeurs d'énergie d'activation très élevées. La température d'apparition de ce régime et l'énergie d'activation associée changent en fonction du précurseur de carbone. L'ordre croissant de température d'apparition du régime en fonction du précurseur carboné est le suivant (C_2H_2 ne prend pas place dans ce classement car l'évolution particulière de la cinétique et de la composition du dépôt, largement excédentaire en carbone est trop différente de celles des autres précurseurs) :

$$C_3H_8 > C_3H_6 > C_2H_6 > C_2H_4 > CH_4$$

Les analyses de la phase gazeuse montrent que l'avancement de la décomposition en phase homogène suit également cette hiérarchie. Murphy *et al.* ont réalisé une étude comparative des produits de pyrolyse et des cinétiques de dépôt de pycarbone obtenues à différentes températures à partir de méthane, d'éthane et d'éthylène [Murphy 1997]. Un dépôt de carbone est possible à partir de 742°C pour l'éthane, 827°C pour l'éthylène et 1000°C à partir du méthane. Ce classement est similaire à celui que nous proposons plus haut. **Il traduit l'avancement de la décomposition de précurseurs initiaux en fonction de la température et en conséquence la formation de précurseur effectif de dépôt. Ce classement résulte clairement de la réactivité homogène du précurseur carboné.**

Les énergies cinétiques associées au régime de dépôt RTM+RCC3 sont similaires entre les différents précurseurs de carbone, de l'ordre la centaine de kJ/mol, comme le régime RCC2 du système MTS/H_2 (figure III.12). De légères variations sont observées entre les différents systèmes. Ohshita effectue la même constatation en suivant l'évolution de la cinétique de dépôt obtenue à partir de deux mélanges SiH_2Cl_2/i-C_4H_{10}/HCl/H_2 et SiH_2Cl_2/C_3H_8/HCl/H_2 à une pression totale de 3,3kPa et des températures comprises entre 900 et 1000°C, dans un réacteur à

paroi froide [Ohshita 1990]. Les énergies d'activation apparentes sont de 200 kJ/mol pour le système avec l'isobutane et de 230kJ/mol pour le système avec le propane.
Dans les conditions explorées dans ce mémoire, les analyses du solide confirment qu'il est possible d'élaborer SiC bien cristallisé à différentes vitesses pour une même température (figures V.7 et V.15). Cela a été également observé par Yazdanfar *et al.* pour la croissance épitaxiale de SiC à T=1625°C à partir de $SiHCl_3$ et différents précurseurs de carbone (C_3H_8, C_2H_4 et CH_4) [Yazdanfar 2014]. Se basant sur une modélisation du dépôt de SiC à partir d'un système $SiH_4/C_xH_y/H_2$, développée par Danielsson *et al.* [Danielsson 2013], Yazdanfar estime que ces différences de vitesse entre précurseurs s'expliquent par des longueurs de mécanismes réactionnels et des cinétiques en phase gazeuse différentes. Il affirme que C_2H_2 est le précurseur ultime de dépôt et sa formation à partir de C_3H_8 est plus rapide qu'à partir de CH_4. Les analyses des flux réactionnels effectuées pour chaque système dans ce mémoire (figures IV.23 pour le propane, V.11 pour l'éthane, V.13 pour le méthane, V.19 pour l'éthylène, V.20 pour l'acétylène, V.21 pour le propylène) nuancent cette conclusion. **En effet, les variations de cinétique de dépôt traduiraient des changements de mécanisme réactionnel provoquant, certes, une modification des quantités de précurseur effectif de dépôt, mais également un changement de la nature des précurseurs effectifs de dépôt.**

Entre les précurseurs, l'étude comparative de l'évolution des vitesses de dépôt en fonction de la pression partielle d'hydrocarbure P_{CxHy} (figure V.22), montre d'importantes similarités. A P_{CxHy} croissante, une forte augmentation de la vitesse de dépôt est observée et le dépôt présente un exces de silicium qui diminue avec P_{CxHy}. A plus haute P_{CxHy}, un second domaine est caractérisé par une stabilisation de la vitesse de dépot et une composition du solide qui atteint la stœchiométrie. A encore plus haute P_{CxHy}, un troisième domaine peut apparaitre, marqué par une diminution de la vitesse de dépôt et l'apparition de carbone libre dans le dépôt. Au-delà, l'augmentation de la pression partielle d'hydrocarbure provoque une reprise de la vitesse de dépôt. Kostjuhin et Sotirchos ont étudié l'influence de l'augmentation de la fraction molaire de C_2H_4 sur la cinétique de dépôt et sa composition, à T=1075°C et P_{totale}=13,3kPa à partir d'un mélange $CH_3SiCl_3/C_2H_4/H_2$ [Kostjuhin 2001]. La méthodologie utilisée par Kostjuhin et Sotirchos diffère de la détermination des ordres partiels réalisée dans ce mémoire puisque toutes les pressions partielles évoluent simultanément. Les résultats montrent que l'augmentation de X_{C2H4} se traduit par une évolution de la cinétique et de la composition très similaire à celles que nous observons. On observe une succession de 4 domaines distincts avec une augmentation, une stabilisation, une diminution puis une reprise de la vitesse de dépôt, un excès de carbone apparaissant dans le dépôt dès les plus faibles débits d'éthylène. Dans le troisième domaine, la vitesse de dépôt globale diminue, résultant d'une diminution de la vitesse de prise de masse de SiC alors que celle de carbone libre augmente. Au-delà, une variation linéaire de la vitesse de prise de masse est corrélée avec une faible variation de la composition du dépôt, les deux vitesses de dépôt de SiC et de carbone augmentent de façon comparable avec le débit d'éthylène.
En revanche, des différences importantes de réactivité hétérogène apparaissent entre les différents systèmes, qui se traduisent par des cinétiques et des compositions de dépôt différentes pour un même ratio C/Si_{gaz}. **L'étendue du domaine C/Si_{gaz} permettant d'élaborer SiC pur (tableau V.1) semble fortement dépendante de la réactivité homogène et des mécanismes de décomposition du précurseur**. **Il ressort de cette étude que certains systèmes gazeux paraissent relativement robustes pour l'élaboration de SiC avec l'éthane ou l'éthylène, et que d'autres sont beaucoup plus sensibles à la pression partielle d'hydrocarbure, comme le propylène ou l'acétylène.** Ce dernier est certes très sensible à P_{CxHy} mais il suffit d'une très faible

pression partielle d'acétylène pour obtenir un dépôt de SiC pur, ce qui peut être avantageux sur le plan du rendement.

Reprenons à présent les différents résultats obtenus pour chacun des précurseurs afin d'améliorer la description de l'évolution du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$.
Lors des études du propylène et de l'éthylène, les évolutions semblent assez similaires à celles présentées dans le cas du propane dans les précédents chapitres. Pour les autres espèces étudiées, l'étude des cinétiques de dépôt en fonction du rapport C/Si_{gaz} montre de nombreuses différences avec le propane. Avec l'éthane et le méthane, on ne constate pas de diminution de vitesse de dépôt, même lorsque le rapport C/Si_{gaz} est très élevé. Au contraire avec l'acétylène, la vitesse est variable et particulièrement sensible à C/Si_{gaz}.

La décomposition du **propylène** pur et la cinétique de dépôt associée ont été étudiées par Norinaga *et al.* Les cinétiques de décomposition homogène ont été employées dans le modèle numérique à partir duquel les résultats de modélisation présentés dans ce mémoire ont été obtenus. Dans le cadre du dépôt de pyrocarbone dans un système base propane, le propylène est considéré comme un intermédiaire réactionnel du propane qui permet entre autre la formation des radicaux vinyle $^{\bullet}C_2H_3$ et méthyle $^{\bullet}CH_3$ [Descamps 1999]. Dans le système de référence à base de propane dilué dans le dihydrogène (figure IV.23), le propylène est formé à partir du radical propyle $^{\bullet}C_3H_7$ et se décompose pour former $^{\bullet}C_3H_5$, $^{\bullet}CH_3$ et C_2H_4.
Lorsqu'il est employé en tant qu'espèce source, l'étude en fonction de la température montre que la cinétique de décomposition du propylène (figure V.17.a) semble similaire à celle du propane. Cependant, un dépôt de SiC pur est obtenu à plus basse température qu'avec le propane (figure V.16), traduisant la formation d'une quantité équivalente de précurseur effectif de carbone à des températures plus faibles. Dans le mécanisme de décomposition du propane proposé au chapitre précédent, le propylène était formé en entrée de réacteur vers les basses températures et les faibles temps de séjour. **Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que C_3H_6 peut se décomposer avec l'augmentation de la température et former des précurseurs effectifs de C.**
D'après l'analyse des flux réactionnels (figure V.21) et l'analyse de la composition de la phase gazeuse (figure V.17), son mécanisme de décomposition peut être représenté de la façon suivante :

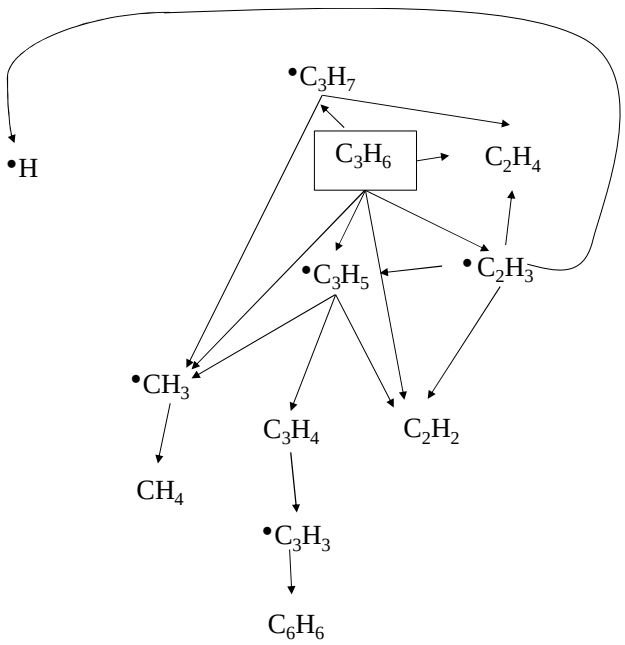


Figure V.25 – proposition de mécanisme de décomposition du propylène dans un mélange $SiHCl_3/C_3H_6/H_2$ à α=10 et C/Si_{gaz}=3, P=2kPa et 900<T<1100°C.

Lorsque la température (figure V.15) ou la pression partielle initiale de propylène (figure V.22) est élevée, le dépôt devient largement excédentaire en carbone. **Des espèces comme C_3H_4 (V.24.f) et C_6H_6 (figure V.17.a) sont détectées** en phase gazeuse en sortie de réacteur. **Ces espèces interviennent dans la voie réactionnelle issue de $^{\bullet}C_3H_5$ (figure V.25) et semblent être responsables de l'excès de C retrouvé dans le dépôt.**

L'éthylène est thermodynamiquement plus stable à haute température que C_3H_8 (figure V.1). La décomposition de l'éthylène pur et la cinétique de dépôt associée ont été étudiées par Norinaga *et al*. Dans le système de référence à base de propane (figure IV.23), l'éthylène est formé à partir du radical propyle $^{\bullet}C_3H_7$ et se décompose pour former $^{\bullet}C_2H_3$, C_4H_6 et C_2H_2.
Lorsqu'il est employé comme précurseur initial, l'étude en fonction de la température (figure V.17) montre que C_2H_4 se décompose à des températures plus élevées et selon des cinétiques plus lentes que le propane. A haute température, cela ne semble que faiblement influencer la formation d'un dépôt de SiC pur, puisque les vitesses sont similaires (tableau V.2). Dans le mécanisme de décomposition du système de référence, nous avons montré dans le précédent chapitre que C_2H_4 apparaissait dès les premières étapes de décomposition de C_3H_8, à basse température et aux premiers instants vers l'entrée du réacteur. **Les résultats obtenus dans ce chapitre confirme le fait que C_2H_4 se décompose vers les hautes températures et forme des précurseurs effectifs de carbone.** Nous proposons le mécanisme suivant dans les conditions étudiées :

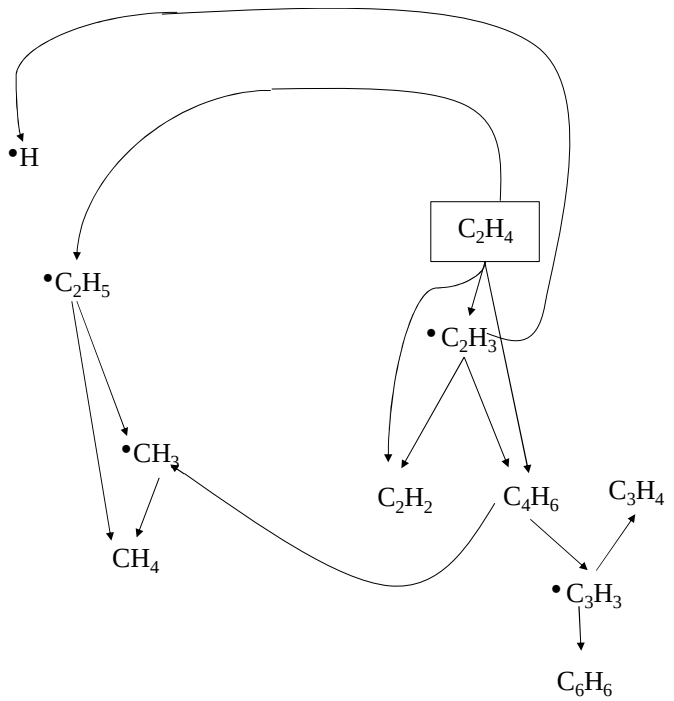


Figure V.26 – proposition de mécanisme de décomposition de l'éthylène dans un mélange $SiHCl_3/C_2H_4/H_2$ à α=10 et C/Si_{gaz}=3, P=2kPa et 900<T<1100°C.

A l'exception de la formation de $^{\bullet}C_2H_5$ et C_4H_6, les mécanismes de décomposition et les espèces formées sont similaires à ceux observés dans le système base propylène. Cependant, il n'y a pas d'excès de carbone présent dans le dépôt à haute température ou lorsque P_{C2H4} augmente. Cela pourrait s'expliquer par la difficulté à former $^{\bullet}C_3H_3$ et C_6H_6. Les vitesses seraient plus lentes via C_4H_6 dans le cas de l'éthylène, que celles obtenues via C_3H_4 dans le cas du propylène. Cela est confirmé expérimentalement par l'absence de C_6H_6 dans les analyses IRTF de la décomposition du système base éthylène (figures V.17.b pour l'étude en température et V.24.e pour l'étude de P_{C2H4}).

A l'équilibre thermodynamique, le **méthane** est l'espèce carbonée majoritaire en phase gazeuse au-delà de 1000°C (figure V.1). D'après les résultats présentés dans le chapitre précédent à partir du système à base de propane, le méthane est une espèce finale du mécanisme qui ne semble pas se décomposer. La décomposition du méthane pur a été étudiée par Becker *et al.* Ce dernier montre que le méthane pur réagit effectivement en phase homogène. Le mécanisme de décomposition peut être résumé ainsi :

$$CH_4 \rightarrow [C_2H_6, C_2H_4] \rightarrow [C_2H_2, C_6H_6] \quad T=950\ P=0{,}5\text{-}5kPa\ 0<ts<5s\ \ [\text{Becker 1998 IV}]$$

La modélisation du dépôt de pyrocarbone à partir du méthane a été étudiée [Vignoles 2004] à partir d'un mécanisme de décomposition du propane développé par Descamps *et al.* [Descamps 1999].

Lorsque le méthane est employé fortement dilué dans du dihydrogène comme précurseur initial, sa cinétique de décomposition est très lente et ne semble intervenir qu'au-delà de 1050°C (figure V.9.b). Aucun produit carboné gazeux n'est détecté, en accord avec les très faibles quantités de produit prédites par la modélisation (figure V.12). Le fait de diluer les précurseurs dans le dihydrogène est une condition défavorable à la décomposition de CH_4. En effet, H_2 favorise la transformation du radical méthyle en méthane. La cinétique de formation de $^{\bullet}CH_3$ à partir de CH_4

est dépendante de la formation d'hydrogène atomique. Or nous avons vu que $^{\bullet}H$ n'est formé qu'à partir de $^{\bullet}SiHCl_2$ (figure V.13) dans ces conditions. La décomposition de CH_4 entre alors en compétition avec la réaction radicalaire de décomposition de $SiHCl_3$. **L'utilisation du méthane à la place du propane diminue la cinétique de décomposition du précurseur chlorosilicié**, puisque à la différence du propane, la décomposition du méthane ne produit pas d'hydrogène atomique. Cela semble limiter la formation du radical $^{\bullet}SiCl_3$ à basse température, une hypothèse validée indirectement par une nette diminution des quantités de $SiCl_4$ retrouvées en sortie de réacteur (V.9.b). **En dépit d'une très faible décomposition du précurseur initial carboné, il est possible d'obtenir un dépôt de SiC (figures V.8 et V.23.a) par la formation de radicaux méthyle (figure V.13) selon des cinétiques de dépôt significativement plus faibles que celles observées pour le système à base de propane (figures V.7 et V.22).**
Dans le cadre de l'étude du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, il est possible de conclure que le méthane produit dès les premiers instants de la décomposition du propane en entrée de réacteur ne participera pas de façon significative au dépôt de SiC en dessous de 1050°C. Ainsi l**e méthane formé est bien un réservoir stable de précurseur carboné gazeux qui peut produire une faible concentration de précurseur effectif de carbone $^{\bullet}CH_3$.**

L'éthane est une espèce carbonée qui a été assez peu étudiée dans la littérature. Même s'il n'a pas été mis en évidence dans l'étude de la pyrolyse du propane par Féron [Féron 1999], l'éthane peut se former en quantité importante lorsqu'on utilise un mélange C_3H_8/H_2 fortement dilué (propane <40%) à faible température (T=806°C) et aux temps de séjour élevés (t_s=3s) [Trimm 1981]. Le chapitre précédent a montré que la formation de l'éthane se déroulait aux premiers instants du mécanisme réactionnel du propane (figure IV.28) à partir de $^{\bullet}C_2H_5$, puis semblait se décomposer à plus haute température et temps de séjour plus élevé pour former $^{\bullet}C_2H_5$ et $^{\bullet}CH_3$.
Employé comme précurseur initial de carbone, l'étude en température (figure V.9.a) confirme le fait que **l'éthane se décompose avec l'augmentation de température et qu'il permet de former des précurseurs effectifs de carbone pour le dépôt de SiC (figure V.8.a).** D'après l'analyse des flux réactionnels (figure V.11) et de la composition de la phase gazeuse (figure V.10), le mécanisme de décomposition proposé est :

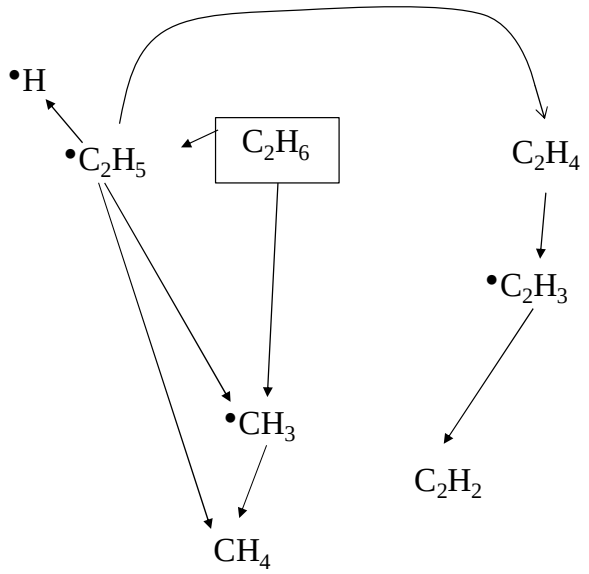


Figure V.27– proposition de mécanisme de décomposition de l'éthane dans un mélange $SiHCl_3/C_2H_6/H_2$ à α=10 et C/Si_{gaz}=3, P=2kPa et 900<T<1100°C.

L'éthylène et l'acétylène sont formés en quantités moins importantes qu'avec le système à base de propane (figures V.9.a V.24.b), y compris lorsque les températures ou les pressions partielles initiales d'éthane sont élevées, ce qui explique probablement l'absence de carbone libre dans le dépôt**.** Ainsi l**e mécanisme réactionnel de formation de SiC à partir de C_2H_6 est assez peu sensible aux conditions d'élaboration**. Enfin, la **décomposition de $^{\bullet}C_2H_5$ alimente la formation d'hydrogène atomique,** ce qui devrait accélérer les cinétiques de décomposition du précurseur chlorosilicié à la différence des autres précurseurs carbonés. Cette hypothèse explique que les vitesses de dépôt de SiC pur enregistrées sont les plus élevées de toute l'étude cinétique de dépôt en fonction de P_{CxHy}, indépendamment de la température d'élaboration (figure V.22).

Au-delà de 1300°C, **l'acétylène** tend à remplacer le méthane à l'équilibre thermodynamique. Dans le mécanisme de décomposition du propane, l'acétylène apparait comme une espèce finale (figure IV.23). Norinaga *et al.* ont également étudié la décomposition de l'acétylène pur dont on peut résumer le mécanisme comme suit :

$$C_2H_2 \rightarrow [C_4H_4, CH_4] \rightarrow [C_6H_6, C_2H_4] \text{ à } T=900\ P=8kPa\ 0<ts<1s \text{ [Norinaga 2007]}$$

Lorsqu'il est employé en tant que précurseur initial de carbone, sa décomposition semble assez limitée puisque seul le butadiène C_4H_6 a été identifié (figure V.24). L'analyse des flux réactionnels (figure V.20) confirme que peu d'espèces sont formées (C_4H_4, $^{\bullet}C_2H_3$ et $^{\bullet}C_2H_4$). L'étude de l'influence de la température sur le système à base d'acétylène montre qu'à basse température, de fortes vitesses de dépôt sont enregistrées (figure V.15) et que le dépôt est alors excédentaire en carbone, l'acétylène n'étant pas encore décomposé (figure V.17.c). De plus, l'augmentation de pression partielle provoque une évolution de la cinétique de dépôt particulièrement complexe et instable avec un dépôt largement excédentaire en carbone (figure V.22.b). Lors de l'étude de l'influence de P_{CxHy}, des pressions partielles d'acétylène supérieures à 60 Pa (figure V.24) sont systématiquement observées lors de l'apparition d'un excès de carbone libre dans le dépôt (figure V.23). **Il semble à présent évident que C_2H_2 a une réactivité hétérogène importante et qu'il peut être considéré comme un précurseur effectif de carbone**, comme suggéré dans de nombreuses études sur les systèmes bi-sourcé Si-H-C-Cl [Yazdanfar 2014] [Cavallotti 2014] [Danielsson 2013]. Du point de vue du procédé, l'emploi d'acétylène peut être intéressant car il suffit d'un ratio C/Si_{gaz} proche de 1, soit le plus faible de cette étude comparative pour obtenir une vitesse de dépôt de SiC très élevée. En revanche, les forts changements de vitesse de dépôt et l'apparition d'un exces de carbone avec l'augmentation du rapport C/Si_{gaz} rendent la maitrise du procédé très délicate.

L'évolution du système à base **propane** est finalement la plus complexe puisqu'elle résulte de l'évolution de l'ensemble des mécanismes précédemment décrits. Ceux-ci vont s'activer successivement en fonction des conditions d'élaboration. En changeant les précurseurs initiaux, ce chapitre montre qu'il est possible d'obtenir des dépôts de SiC cristallisé. Les analyses des flux réactionnels et de la composition de la phase gazeuse indiquent que les cinétiques homogènes et les chemins réactionnels changent selon les précurseurs, ce qui a pour principale conséquence de modifier les précurseurs effectifs de dépôt. Les résultats obtenus en fonction de P_{CxHy} sont révélateurs de la réactivité hétérogène de ces précurseurs effectifs. Certains paraissent favorables à l'obtention de dépôt de SiC pur et d'autres à des co-dépots SiC+C. Une synthèse de ces résultats est proposée en figure V.28 sous la forme d'un mécanisme réactionnel global du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$**. Les différentes réactions sont regroupées sous la forme de voie réactionnelle.**

Commençons par l'influence du dihydrogène. Les réactions faisant intervenir H_2 sont représentées en pointillé sur la figure. H_2 semble limiter de façon importante les cinétiques hétérogènes puisqu'il réagit avec les radicaux $^{\bullet}SiCl_3$, $^{\bullet}C_2H_5$ et $^{\bullet}CH_3$, considérés comme des précurseurs effectifs de dépôt, pour former respectivement $SiHCl_3$ et CH_4, espèces beaucoup plus stables et dont la réactivité hétérogène devrait être plus limitée.
Dans ce schéma réactionnel, le mécanisme carboné est bien distinct du mécanisme chlorosilicié mais on retrouve à l'interface l'hydrogène atomique dont le rôle dans les mécanismes radicalaires a été souligné dans le chapitre IV. **Le choix des précurseurs initiaux va notablement modifier l'équilibre entre formation et consommation de $^{\bullet}H$, et par conséquent la proportion des réactions radicalaires dans les mécanismes de décomposition des réactifs initiaux.** Dans le système à base propane, $^{\bullet}H$ est formé majoritairement à partir de $^{\bullet}C_2H_3$ et $^{\bullet}C_2H_5$, et est consommé via les réactions radicalaires associées entre autres à la formation de $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet}C_3H_7$. Le remplacement du propane par CH_4 ou C_2H_2 va modifier significativement la cinétique de décomposition de $SiHCl_3$ et en conséquence la formation du radical $^{\bullet}SiCl_3$ et de $SiCl_4$.

Du fait d'un nombre de précurseurs testés plus faible et d'une modélisation probablement moins robuste, l'analyse de cette étude relative aux espèces chlorosiliciées est encore assez délicate. Les conclusions se limiteront donc à des hypothèses.
La voie Si–❶ est une voie radicalaire dépendante de la concentration d'hydrogène atomique. Le choix du précurseur initial de carbone affecte la cinétique de cette voie. Elle conduit à la formation du radical trichlorosilyl $^{\bullet}SiCl_3$. Comme proposé dans la synthèse de la partie modélisation du chapitre IV pour le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, **cette espèce formée dès les basses températures pourrait être responsable des cinétiques de dépôt élevées et de l'excès de silicium dans le solide à basse température, alors que des quantités significatives de précurseurs carbonés semblent présentes en zone chaude. Ce précurseur aurait alors une cinétique hétérogène plus élevée que les autres précurseurs effectifs, notamment sur les sites siliciés.**

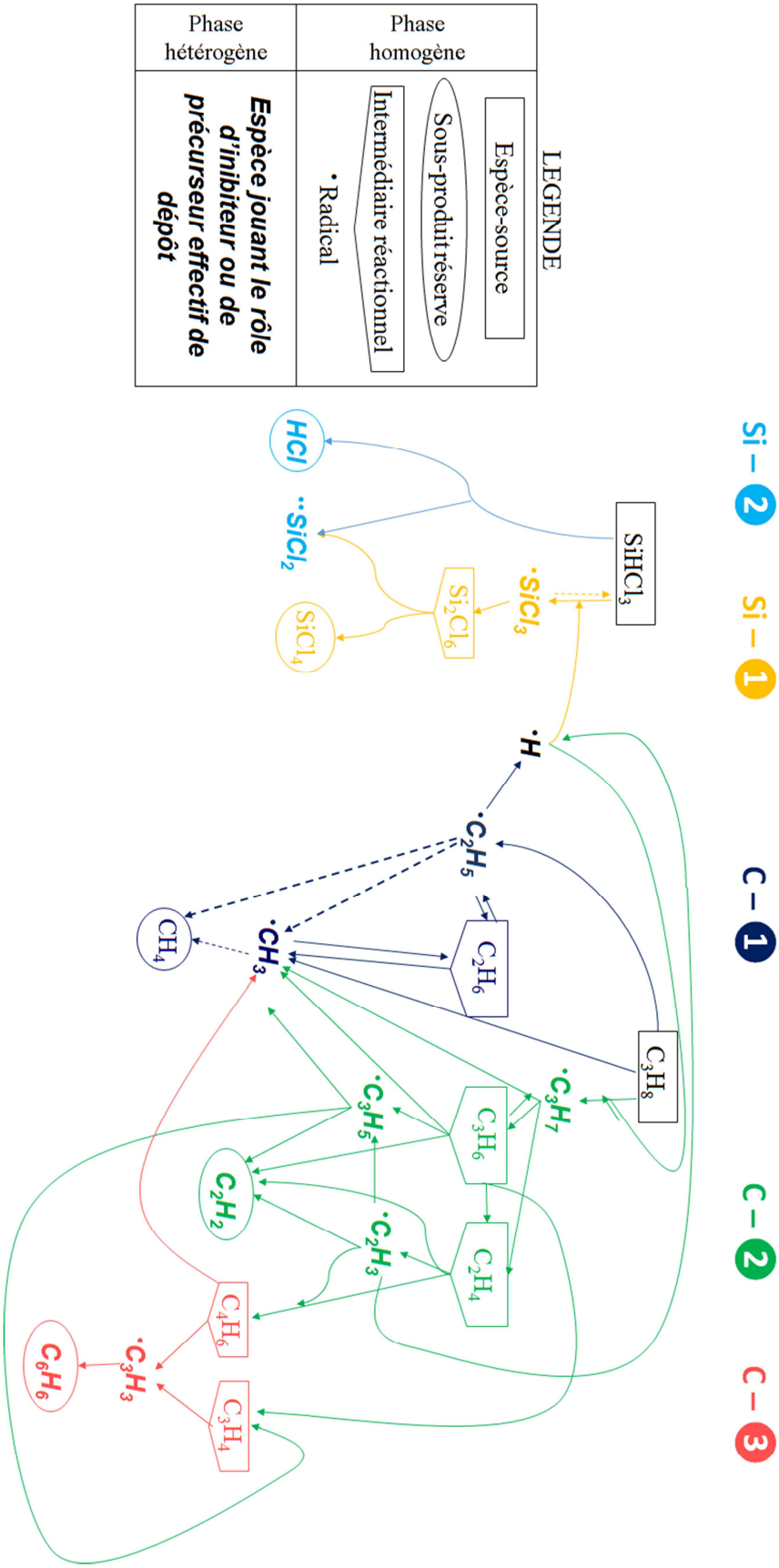


Figure V.28 – proposition de mécanisme de décomposition de l'éthane dans un mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à $\alpha=10$ et $C/Si_{gaz}=3$, P=2kPa et 900<T<1100°C. Les flèches en pointillé indiquent des réactions dans lesquelles le dihydrogène intervient.

Comme présenté dans le chapitre bibliographique décrivant l'évolution du système CH_3SiCl_3/H_2, $^{\bullet}SiCl_3$ est formé par la principale réaction de décomposition de CH_3SiCl_3. $SiHCl_3$ fait partie des espèces formées. A partir du mécanisme proposé, $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ serait formé d'une par la dismutation de $^{\bullet}SiCl_3$ et d'autre part par la décomposition unimoléculaire de $SiHCl_3$, notamment avec l'augmentation de la température ou du temps de séjour. Avec ce système, la réactivité hétérogène de $^{\bullet}SiCl_3$ supérieure à celle de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ expliquerait alors l'excès de silicium retrouvé dans le dépôt en entrée de réacteur aux faibles temps de séjour.
La voie Si–❷ est une voie unimoléculaire, qui nécessite des températures élevées pour s'activer aux faibles pressions étudiées. Elle conduit à la formation du radical dichlorosilylène $^{\bullet\bullet}SiCl_2$. **Du fait de sa géométrie particulière, la cinétique hétérogène associée à ce radical devrait être moins rapide que celle de $^{\bullet}SiCl_3$, ce qui limiterait l'apparition d'un excès de silicium libre dans le dépôt malgré des pressions partielles de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ très élevées en zone chaude.** Cette voie serait indépendante du précurseur de carbone. Lorsque $SiHCl_3$ est remplacé par $SiCl_4$, la formation de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ est en revanche très limitée, ce qui pourrait expliquer des vitesses de dépôt très faibles à haute température et l'excès de carbone retrouvé dans le dépôt quel que soit le choix du précurseur de carbone (méthane ou propane).

Eu égard au nombre de précurseurs testés et de la meilleure connaissance de la chimie en phase homogène, l'apport de cette étude sur les mécanismes homogènes et hétérogènes des hydrocarbures du mélange est plus évident.
La voie C–❶ est une voie radicalaire. Les espèces qui la composent sont des alcanes de faible poids moléculaire (méthane et éthane) et des radicaux ($^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}C_2H_5$). Les essais réalisés tant en fonction de la température que de la pression partielle initiale d'hydrocarbure montrent que les co-dépôts de SiC+C ne sont pas favorisés par cette voie. **Dans le but d'obtenir uniquement un dépôt de SiC pur, cette voie est la plus robuste.**
La voie C–❷ est également une voie radicalaire. Elle comprend des espèces constituées de deux ou trois carbones, radicalaires ($^{\bullet}C_2H_3$, $^{\bullet}C_3H_5$) ou insaturées (C_3H_6, C_2H_2 et C_2H_4). D'après les études présentées dans ce chapitre, ces espèces sont favorables au dépôt de SiC dès les basses températures et les faibles temps de séjour. Cependant, une élévation de température ou une augmentation de la pression partielle initiale de ces espèces (notamment C_2H_2) semble favorable à l'apparition d'un excès de carbone dans le dépôt, en activant par exemple la voie C–❸. **Sur le plan du rendement, la voie C–❷ est une voie intéressante pour l'élaboration de SiC pur mais elle est certainement moins souple et plus délicate à maitriser que la voie C–❶,** car elle peut facilement engendrer l'apparition d'un excès de carbone dans le dépôt.
La voie C–❸ est constituée d'espèces comprenant trois carbones ou plus, radicalaires ($^{\bullet}C_3H_3$) ou insaturées (C_4H_6, C_3H_4, C_6H_6), qui apparaissent plutôt à haute température et temps de séjour élevé. C'est la traduction du phénomène de maturation de la phase carbonée. A partir de différents précurseurs initiaux de carbone, la concomitance de la détection de ces espèces en sortie de réacteur et de l'apparition d'un excès de carbone dans le dépôt confirme la responsabilité de ces espèces dans un mécanisme hétérogène de formation de liaison C-C dans le dépôt. **Pour l'élaboration d'un dépôt de SiC pur, leur utilisation en tant que précurseur initial de carbone ou leur formation en phase gazeuse sont clairement à éviter.**

En résumé, un système chimique robuste pour l'obtention d'un dépôt de SiC pur devrait en se décomposant favoriser les mécanismes réactionnels des voies Si–❶ et C–❶ et ainsi entraîner la seule formation des précurseurs effectifs $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ et $^{\bullet}CH_3$.

II. Infiltrabilité

L'infiltrabilité d'un substrat poreux définit la capacité à réaliser un dépôt à cœur (CVI) dans des conditions les plus proches possibles de celles rencontrées en surface (CVD). Comme décrit dans le chapitre I, le transport réactif doit permettre de déposer une couche uniforme de SiC tant en surface qu'à cœur du substrat poreux, avec des gradients de vitesse les plus limités possibles. Une analogie peut être faite avec une problématique propre à la microélectronique, l'uniformité d'un dépôt (« *conformal coating* »), définie comme le rapport de l'épaisseur la plus faible le long d'une marche ou d'une tranchée à l'épaisseur la plus élevée en surface.
A la différence de la CVD, dans le procédé CVI, les réactions chimiques homogènes peuvent avoir lieu également à l'intérieur des pores du substrat. Les réactions hétérogènes ont lieu sur la surface externe mais aussi sur les surfaces internes du milieu poreux. Le rapport surface sur volume va alors tendre vers des valeurs très élevées et devenir un paramètre particulièrement influent sur la composition de la phase gazeuse [Hüttinger 1998]. **La problématique nouvelle concerne le transport des espèces gazeuses par diffusion au sein d'un substrat poreux.** Cette étape supplémentaire va engendrer de nouveaux phénomènes, comme des vitesses de diffusion différentes selon les espèces, un effet accru du temps de séjour sur la maturation de la phase gazeuse (cette notion n'a plus vraiment de signification en CVI) et certainement le plus complexe à prévoir, **une modification de la composition locale de la phase gazeuse dans le milieu poreux**. Celle-ci va être affectée à la fois par l'appauvrissement en précurseurs effectifs de dépôt le long du réseau poreux et par la formation de produits des réactions hétérogènes, des phénomènes accentués par le renouvellement très limité de la phase gazeuse.

De nombreux travaux théoriques, présentés dans le chapitre I, ont entrepris de décrire le transport réactif et la densification de milieux poreux modèles. Thiele met en évidence **la compétition entre réaction chimique hétérogène et diffusion dans un pore modèle**, ce qui peut décrit par le module éponyme Φ qui peut se résumer par un rapport de la vitesse de dépôt sur le transport diffusif des espèces dans le milieu poreux [Thiele 1939]. Une valeur de ce critère supérieure à l'unité indique des conditions où les phénomènes de transport sont relativement lents par rapport aux réactions chimiques, ce qui est à l'origine des gradients de densification entre surface et cœur. Au cours de la densification, l'obturation progressive des canaux de circulation des gaz provoque l'augmentation de ce rapport. Au contraire, une valeur du module de Thiele inférieure à l'unité marque des conditions où les processus réactionnels sont ralentis, permettant aux gaz de pénétrer dans l'intégralité du milieu poreux accessible. Ce modèle a été complété par Middleman en introduisant un second module Φ' qui décrit une unique réaction homogène de décomposition du précurseur initial vers un précurseur effectif, qui mènera au dépôt par réaction hétérogène [Middleman 1989]. En définissant les rapports adéquats Φ et Φ', il est théoriquement possible d'obtenir une vitesse de dépôt à l'intérieur des pores supérieure à la vitesse de dépôt en surface.
La plupart des études présentées dans le chapitre I se sont limitées à la modification de Φ en changeant seulement les paramètres de température et de pression pour améliorer la densification. **L'objectif de la présente l'étude est d'agir sur la cinétique de formation et la nature des précurseurs effectifs de dépôt en changeant les précurseurs initiaux injectés dans le réacteur.**
Les préformes utilisées dans l'industrie sont des milieux poreux beaucoup trop complexes pour servir de base à la compréhension du dépôt de SiC. Nous travaillerons donc avec des milieux

poreux "modèles", composés de trois fentes de différentes ouvertures, précédemment décrits dans le chapitre II (figure II.3).

1. Résultats d'infiltration de « pore modèle »

Dans cette étude, le réacteur ($d_{intérieur}$=35mm) est couplé au spectromètre IRTF afin de vérifier que les espèces identifiées en sortie de réacteur sont similaires à celles observées en CVD. Au cours de l'essai, l'analyse IRTF *ex situ* de la composition de la phase gazeuse est effectuée toutes les 30 minutes. La microbalance n'est pas installée sur le réacteur. Au cours de ces essais, une seule condition expérimentale est appliquée. Les dépôts formés sur les parties froides du réacteur ont également été recueillis. Une plaquette de verre est pour cela positionnée à la verticale de l'axe du réacteur, dans une zone dont la température est proche de la température ambiante. La plaquette de verre est pesée avant et après l'essai, la différence de masse donnant une indication quant à la quantité formée.
Le temps d'infiltration est fixé à 4h. La pression totale est fixée à P_{totale}=2kPa car les faibles valeurs sont censées être favorables à l'infiltration. A partir des études en CVD présentées dans les chapitres précédents, plusieurs conditions propices à l'élaboration de dépôt de SiC pur ont été identifiées, faisant appel à différents précurseurs initiaux et différentes températures. Les conditions sélectionnées sont regroupées dans le tableau V.3.

La condition de référence est issue de l'étude du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à 970°C (essai PM1). Le système CH_3SiCl_3/H_2 est également étudié en tant que référence industrielle (essai PM2). Par rapport à PM1, nous avons vu que la diminution de température permet de se placer dans la limite inférieure du régime RTM+RCC3 (cf chapitre III), et ainsi de favoriser une limitation par les réactions chimiques. La diminution de température est un moyen classiquement utilisé pour limiter le gradient d'épaisseur de dépôt à partir du système CH_3SiCl_3/H_2. Fédou a en effet montré que l'infiltration de pore modèle était plus homogène en passant de 1100 à 950°C [Fédou 1992]. En se basant sur ces travaux, l'expérience PM3 a été menée à 900°C, avec un rapport C/Si_{gaz} supérieur à celui de PM1 de façon à obtenir un dépôt de SiC sans silicium libre. Enfin, l'effet du changement de précurseur de carbone a également été évalué lors de l'essai PM4 en remplaçant le propane par le méthane et en ajustant température et composition, là encore de façon à obtenir un dépôt de SiC pur.

Tableau V.3 Conditions d'élaboration des dépots dans les pores modèles à P_{totale}=2kPa et pour des temps d'infiltration de 4h.

Système chimique	PM1 $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$	**PM2** **CH_3SiCl_3/H_2**	**PM3** **$SiHCl_3/C_3H_8/H_2$**	**PM4** **$SiHCl_3/CH_4/H_2$**
Pression totale (kPa)	**2**	2	2	2
Débits (en sccm)	**20/20/200**	41/123	20/30/200	20/60/200
Soient α et C/Si_{gaz}	**α =10** C/Si_{gaz} **=3**	α =3	α =10 C/Si_{gaz} **=6**	α =10 C/Si_{gaz} **=3**
Température (en °C)	**970**	970	900	1070
Vitesses obtenues en surface de pore modèle (en µm/h)	9,8	5,6	8,8	11,1

Les vitesses de dépôt mesurées en surface de pore modèle sont significativement différentes de celles mesurées ou calculées à partir de la prise de masse dans les études des précédents chapitres.

Pendant l'expérience, les caractéristiques du milieu poreux évoluent. L'ouverture du pore décroît progressivement au cours du temps et le transport des gaz devient de plus en plus difficile. Une ouverture, si elle est étroite, peut finir par se boucher, les gaz ne peuvant plus alors pénétrer dans la préforme, laissant une porosité résiduelle fermée. Compte tenu des épaisseurs de dépôt élevées en surface, le phénomène a été observé pour l'ensemble des fentes de 50 µm de hauteur.

Afin de comparer les gradients d'épaisseur de dépôt obtenus à partir des différents systèmes, indépendamment de la durée de l'essai ou de la cinétique de dépôt associée, les vitesses de dépôt à l'intérieur du pore, v, sont normalisées par la vitesse de dépôt mesurée en surface, v_0.

Fente de 110µm

Dans ce cas, les pores n'ont pas été bouchés avant la fin de l'expérience. Notons cependant que la géométrie du pore a changé de façon importante au cours de l'essai : les ouvertures de fente en entrée ont diminué de 80% pour $SiHCl_3/CH_4/H_2$, 70% pour $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à 970°C, 64% pour $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à 900°Cet 41% pour CH_3SiCl_3/H_2.
L'évolution du rapport v/v_0 est présentée à la figure V.29.

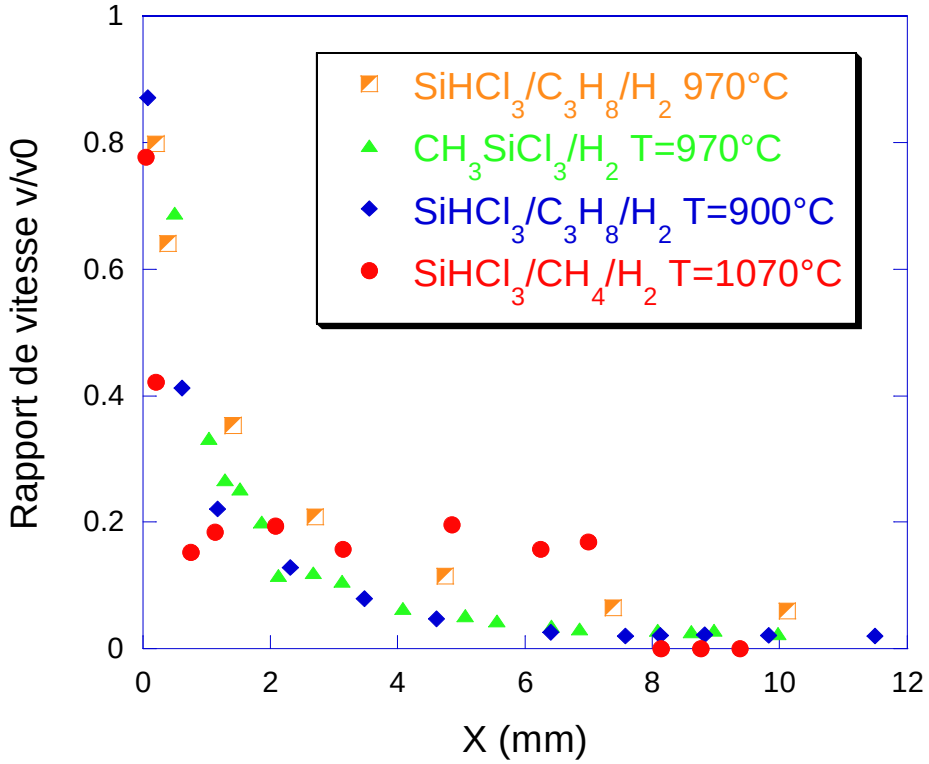


Figure V.29 – Evolution des épaisseurs de dépôt dans le pore de 110µm d'ouverture suivant l'axe longitudinal pour les différentes conditions étudiées.

En pénétrant à l'intérieur des pores modèles, une forte décroissance est d'abord observée jusqu'à une rupture de pente qui marque une décroissance plus lente en se rapprochant du centre du pore (X=10mm). C'est une évolution en profil de chainette, classiquement observée le long des pores modèles [Thiele 1939] [Fédou 1992] [Sasaki 1994] [Reuge 2002]. **Cependant, la rupture de pente n'apparaît pas à la même position selon les conditions rencontrées.** L'évolution la plus rapide est pour le système à base méthane avec un rapport de vitesse qui passe 0,8 à 0,2 sur à peine 0,73mm de profondeur. **L'évolution la plus progressive est observée avec le système à base propane à 970°C,** avec un rapport de vitesse qui diminue de 0,8 à 0,25 sur les deux

premiers millimètres après l'entrée du pore. L'autre système à base propane et le système à base méthyltrichlorosilane ont des ratios de l'ordre 0,1 à cette profondeur. Alors que dans les autres conditions la vitesse continue à décroitre**, le rapport v/v_0 reste voisin de 0,2 de 1 à 7 mm de profondeur avec le système à base méthane.**

L'ensemble des analyses structurales et morphologiques n'est pas présenté dans ce mémoire. Seules les observations à cœur (X=10mm) sont représentées à la figure V.30.

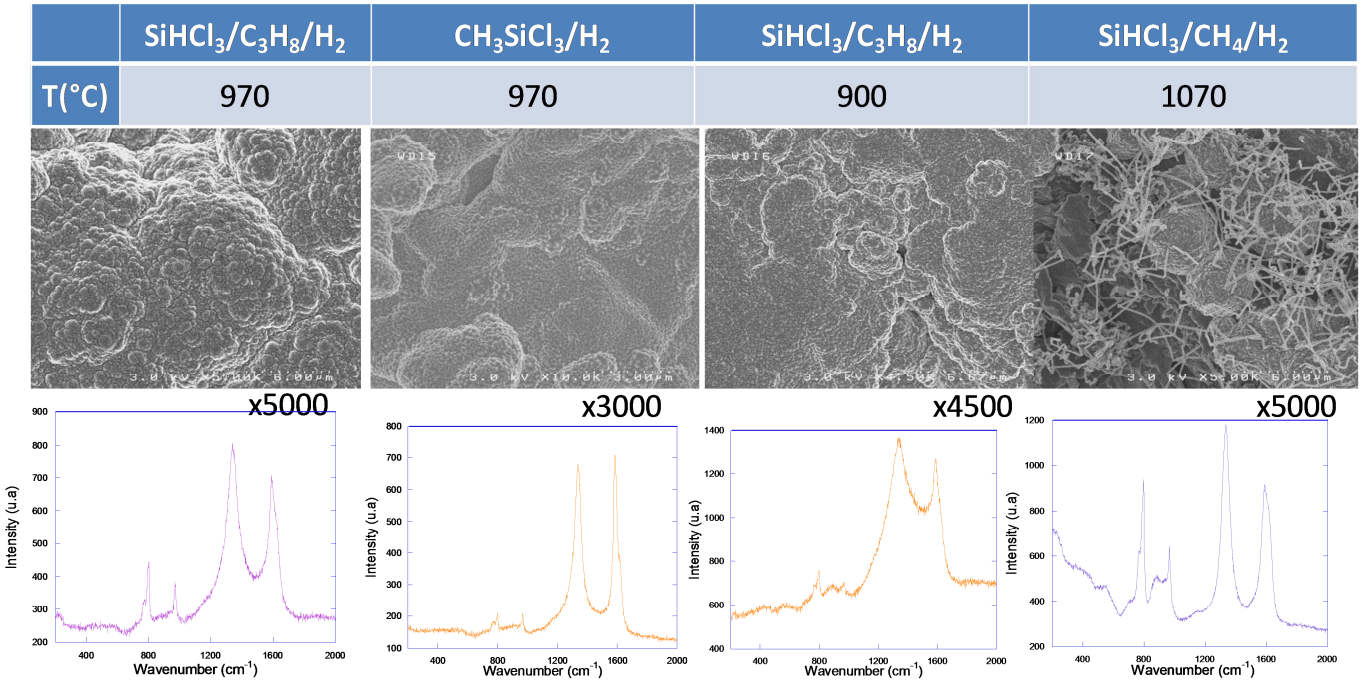


Figure V.30– A cœur (X=10mm) du pore modèle d'ouverture 110µm, morphologie de surface et spectres Raman associés aux différentes conditions explorées. Les analyses Raman sont effectuées en surface, perpendiculairement au plan du substrat.

A mi-distance des entrées du pore, deux types de morphologie de dépôt sont observables. Les dépôts sont soit parfaitement recouvrants (système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ et méthyltrichlorosilane) soit discontinus sous la forme de sphérulites agglomérées (système $SiHCl_3/CH_4/H_2$). Avec cette dernière condition, on constate l'apparition de filaments nanométriques de SiC possiblement liée à une pollution métallique en surface de la gorge due à l'usinage. Notons que le dépôt était continu jusqu'à 6mm à l'intérieur de la fente.

Les analyses Raman révèlent des bandes caractéristiques du carbone et des pics intenses dûs au SiC. Dans le chapitre III, les analyses Raman de dépôt excédentaire en carbone montraient plutôt de larges bandes relatives au carbone désordonné et une forte diminution de l'intensité des pics de SiC (figure III.20). Ce qui n'est pas le cas ici sur la figure V.30 où le carbone semble plutôt correspondre au substrat de graphite. Il semble donc que **le dépôt soit seulement constitué de SiC pur quelles que soient les conditions et tout le long des pores.**

Fente de 300µm

Du fait de l'ouverture plus élevée de cette fente, les paramètres structuraux du pore ont proportionnellement peu changé (30% pour $SiHCl_3/CH_4/H_2$, 25% pour le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$

à 970°C, 23% pour $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à 900°C et 15% pour CH_3SiCl_3/H_2) et le seuil de bouchage est encore loin d'être atteint.
L'évolution des vitesses de dépôt normalisées à l'intérieur du pore est présentée à la figure V.31.

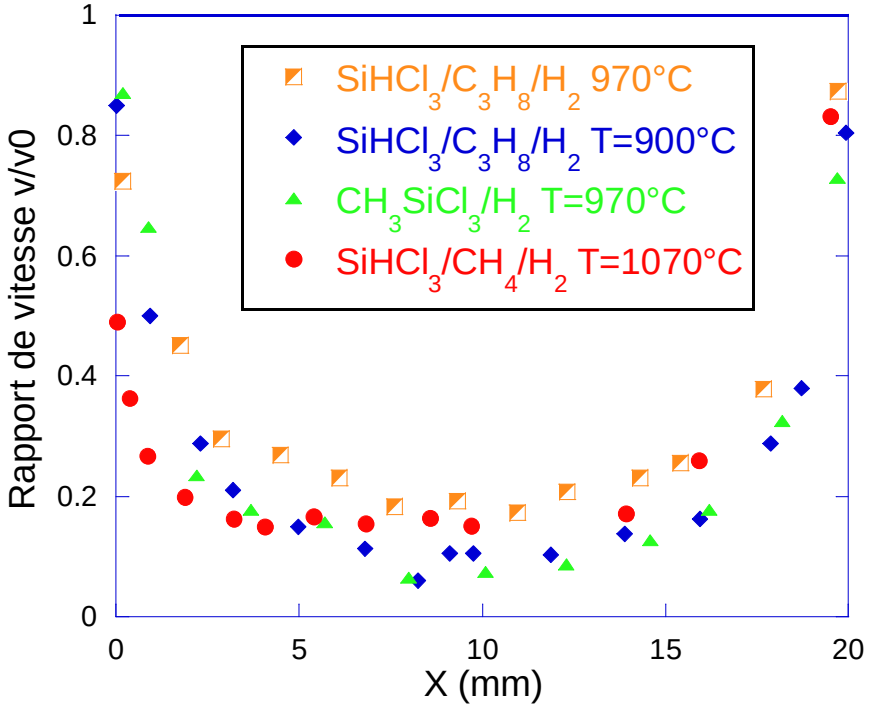


Figure V.31– Evolution des épaisseurs de dépôt dans le pore de 300µm d'ouverture suivant l'axe longitudinal pour les différentes conditions étudiées.

De manière similaire à la gorge de 110µm, une évolution du ratio de vitesse de dépôt en forme de chainette est retrouvée à l'intérieur des pores modèles pour les deux systèmes à $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ et CH_3SiCl_3/H_2. Encore une fois, l'évolution la plus progressive est observée pour le système à base propane à 970°C, avec un rapport de vitesse qui chute de 0,72 à 0,3 entre l'entrée du pore et une profondeur de 3mm de profondeur. En comparaison, le système à base CH_3SiCl_3 présente un rapport d'infiltration deux fois plus faible qu'au milieu du pore modèle. Pour le système $SiHCl_3/CH_4/H_2$ l'évolution de vitesse est brutale sur le premier millimètre avec un rapport de vitesse qui chute à près de 0,2 mais qui reste ensuite stable en progressant jusqu'au cœur de la gorge.
La morphologie des dépôts obtenus à mi-distance des entrées de pore et les spectres Raman associés sont présentés à la figure V.32. Le dépôt est continu dans les quatre conditions. **Un dépôt de SiC pur bien cristallisé est obtenu tout au long de chacune des fentes**. Avec de larges nodules de SiC microcristallisé, les morphologies de surface à cœur de pore sont très similaires pour les quatre conditions.

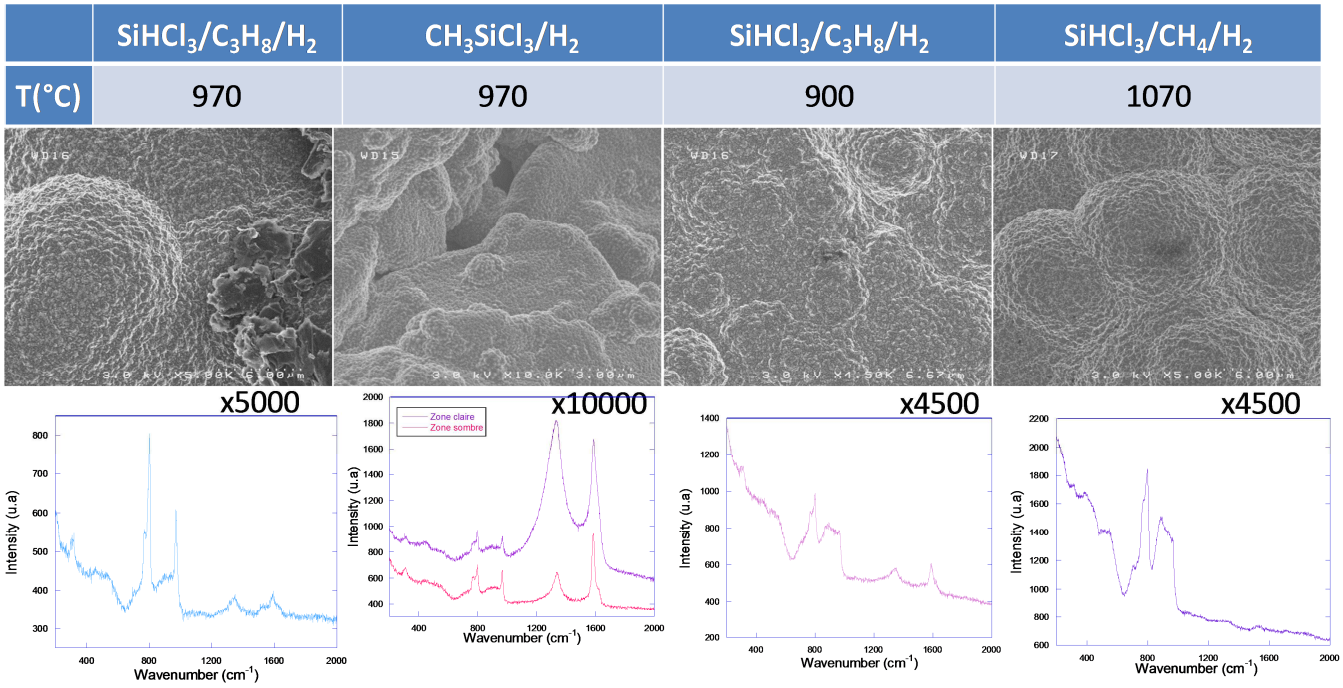


Figure V.32 – A cœur (X=10mm) du pore modèle de 300µm d'ouverture, morphologie de surface et spectres Raman associés aux différentes conditions explorées. Les analyses Raman sont effectuées en surface, perpendiculairement au plan du substrat.

On observe un changement de morphologie du dépôt le long du pore pour le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à T=900°C (celui à l'entrée en figure V.33, à cœur en figure V.32). L'aspect de surface en arête observé en entrée est identique à celui associé à l'orientation préférentielle <220> (figure III.39 et III.45). L'**orientation préférentielle <220> semblerait disparaitre en se rapprochant du cœur du pore, vraisemblablement au profit d'une orientation préférentielle <111> comme la morphologie le suggère**. Le changement d'intensité des pics TO et LO n'est lui pas clairement observable, car la configuration d'analyse, ici directement en surface, est différente de celle des précédentes analyses qui avaient été réalisées sur des sections transverses.

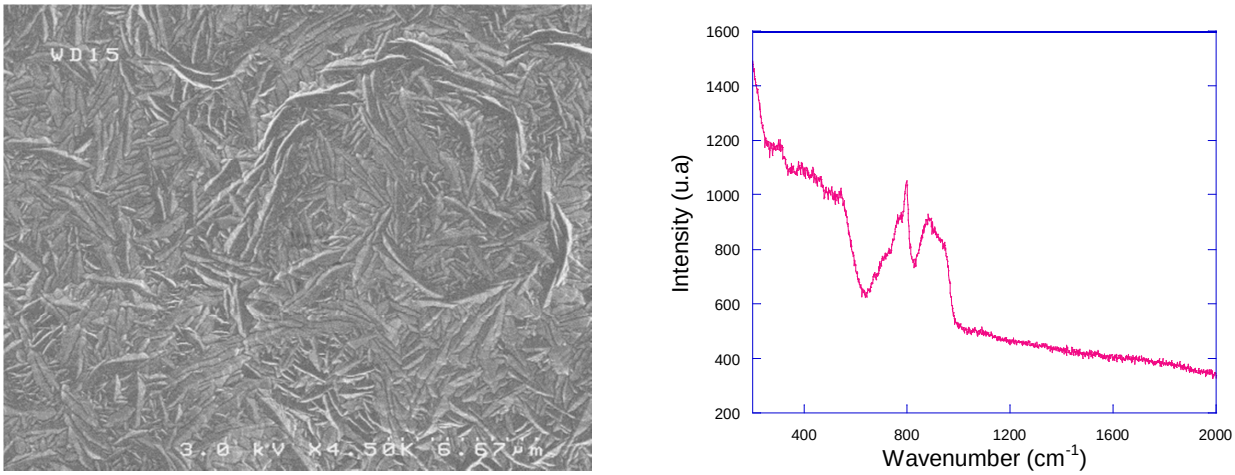


Figure V.33 – A l'entrée (Z=0,1mm) du pore modèle PM3 de 300µm d'ouverture, morphologie de surface du dépôt et spectre Raman associé. L'analyse Raman est effectuée en surface, perpendiculairement au plan du substrat.

2. Synthèse et discussion

La stœchiométrie du dépôt est conservée dans ces expériences d'infiltration. Une diminution de vitesse de dépôt entre l'entrée et le milieu du pore (à 10mm de profondeur) est observée dans l'ensemble des conditions étudiées. **Cette évolution classique en conditions d'infiltration est liée au transport de matière par diffusion dans le réseau poreux.** La limitation du renouvellement de la phase gazeuse au cœur du pore entraîne un appauvrissement en espèces gazeuses réactives et un enrichissement en produits de réaction (notamment HCl, inibiteur de dépôt), d'autant plus marqués que l'on s'approche du cœur de la préforme. La conjugaison de ces deux phénomènes explique la baisse de la vitesse de dépôt en fonction de la profondeur d'infiltration. **On constate néanmoins des évolutions différentes du ratio v/v_0 selon les systèmes chimiques employés.**

Les conditions utilisées avec le système CH_3SiCl_3/H_2 sont proches des conditions généralement utilisées pour l'élaboration de la matrice SiC de mini-composites au laboratoire [Verdon 2014] [Chanson 2015]. Entre l'entrée de la gorge et le cœur, le ratio v/v0 chute de 0,9 à 0,1. **Le système CH_3SiCl_3/H_2 apparait dans ces conditions comme un des moins efficaces pour une infiltration homogène.**

En comparaison, **les résultats d'infiltration avec le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à T=970°C montrent une infiltration globalement plus homogène.** Parallèlement, la formation de sous-produits instables dans les parties froides situées en aval du réacteur est significativement réduite (résultats non présentés dans ce mémoire). Les conditions PM1 et PM2 obtenues respectivement avec les systèmes $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ et CH_3SiCl_3/H_2 à T=970°C ont été répétées sur préformes fibreuses (résultats non présentés dans ce mémoire). L'évolution observée entre les deux systèmes sur pores modèles a été retrouvée dans le cas des préformes fibreuses. Une porosité résiduelle en intra-fil relativement faible a de plus été obtenue avec le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à T=970°C.

Sur l'ensemble des ouvertures de pores modèles étudiées, les résultats obtenus avec le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à T=900°C présentent des évolutions similaires, voire identiques à celles obtenues avec le système CH_3SiCl_3/H_2. A l'origine, cette condition a été choisie pour étudier l'influence combinée de la température et du rapport C/Si_{gaz}, en comparaison avec le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ à T=970°C. Une très légère diminution de cinétique de dépôt à l'extérieur de pore a bien été observée à 900°C mais le gradient d'épaisseur le long du pore n'est pas moins marqué, bien au contraire.

Comparons maintenant l'influence du précurseur carboné avec les systèmes $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ et $SiHCl_3/CH_4/H_2$. **La différence majeure entre les deux systèmes est décrite par le profil de vitesse qui n'est pas en chainette mais plus proche d'un créneau.** L'évolution du ratio v/v_0 pour le système à base méthane est la plus brutale sur le premier millimètre après l'entrée des pores 110 et 300µm. En s'appuyant sur l'inhomogénéité d'infiltration observée avec l'augmentation de la température à partir des systèmes chlorosiliciés [Fédou 1992], cette chute brutale de vitesse de dépôt en entrée de pore pourrait se justifier par la température la plus élevée du comparatif (1070°C). Rappelons qu'une telle température était nécessaire avec ce système pour obtenir un dépôt de SiC pur. **En revanche, plus en profondeur à l'intérieur du pore, la vitesse de dépôt reste plus stable qu'avec les autres systèmes.** Ces observations font écho à un comparatif de Dupel sur l'homogénéité d'infiltration de pyrocarbone par CVI pulsée à partir de

propane ou de méthane [Dupel 1992] : l'utilisation de méthane permet une amélioration significative de l'infiltration (v/v_0 augmente de 28% à 74% dans un pore de 60µm à T=1050°C et P_{totale}=3kPa).

Essayons à présent d'expliquer l'évolution du ratio v/v_0 le long des pores modèles en faisant appel aux résultats des précédents chapitres.

Si l'évolution de l'épaisseur de dépôt n'était reliée qu'à l'appauvrissement d'un unique précurseur effectif de dépôt le long du pore, on pourrait s'attendre à une diminution plutot linéaire de la vitesse le long du pore. Ce qui n'est pas le cas dans nos observations, ni dans d'autres étude sur la CVI du SiC [Fédou 1992]. Reuge a étudié ce phénomène dans le cas du dépôt de pyrocarbone. Il en est arrivé à la conclusion d'une explication purement chimique. Selon lui, deux espèces différentes participent au dépôt du PyC suivant deux cinétiques hétérogènes différentes [Reuge 2003]. **L'épuisement rapide de l'une des deux espèces, la plus réactive, en entrée de pore expliquerait la rupture de pente**. Il est fort probable que le phénomène se déroule dans le cas du dépôt de SiC. Grâce aux résultats de modélisation de la composition de la phase gazeuse (chapitres IV et V), différentes espèces ont pu être identifiées comme précurseurs effectifs de dépôt, deux précurseurs pour le silicium, ($^{\bullet\bullet}SiCl_2$ et $^{\bullet}SiCl_3$), et plusieurs hydrocarbures pour le carbone ($^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}C_2H_5$, $^{\bullet}C_2H_3$, $^{\bullet}C_3H_5$ et C_2H_2). Pour le précurseur effectif de silicium, la formation de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ est favorisée à haute température au détriment de $^{\bullet}SiCl_3$ (figure IV.25). Les deux précurseurs seraient donc en compétition. D'un côté $^{\bullet}SiCl_3$, présent en faible quantité mais ayant une réactivité hétérogène importante et de l'autre $^{\bullet\bullet}SiCl_2$, présent en quantité beaucoup plus importante mais dont la réaction hétérogène nécessite un apport d'énergie supplémentaire pour former la liaison Si-C. Ces éléments **nous amènent à penser qu'un appauvrissement rapide en $^{\bullet}SiCl_3$ pourrait être à l'origine du fort gradient de vitesse de dépôt observé sur les premiers millimètres de profondeur pour l'ensemble des études présentées.**

Dans le cas du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, la diminution de température provoque une diminution de cinétique de dépôt en surface mais il y a aussi une accentuation du gradient d'épaisseur le long du pore. Cette observation est contraire à ce qu'a constaté Christin avec le système CH_3SiCl_3/H_2 [Christin 1989]. Deux hypothèses sont envisageables : une inhibition de la cinétique de dépôt de SiC par HCl en concentration croissante le long des pores, ou un changement de précurseur effectif de dépôt.
L' « empoisonnement » du cœur de la préforme par HCl, libéré par les réactions hétérogènes dans un milieu où la phase gazeuse est peu renouvelée, est un phénomène souvent mis en avant pour expliquer la limitation de la vitesse de dépôt de SiC à cœur, tant dans le cas des pores modèles [Lespiaux 1995] que dans celui des préformes fibreuses. L'étude de l'influence de la pression partielle de HCl (figure III.23) a montré que l'effet inhibiteur de HCl est plus important à 900°C qu'à 970°C, ce qui irait dans le sens des observations.
La seconde hypothèse fait appel aux différents mécanismes homogènes décrits à la figure V.28 pour expliquer le changement de précurseurs effectifs de dépôt le long du pore. A 900°C, d'importants changements sont observés au niveau de la phase gazeuse (figure IV.1, IV.25 et IV.26). Les espèces de premières générations comme $^{\bullet}SiCl_3$, $^{\bullet}C_2H_5$ et $^{\bullet}C_3H_5$, appartenant respectivement aux mécanismes radicalaires Si–❶, C–❶ et C–❷, approchent de leur maximum en phase gazeuse, alors que les espèces de seconde génération comme $^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}C_2H_3$ et $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ sont encore loin de leur quantité maximale observée à plus haute température. Ces espèces de première génération ont des encombrements stériques et des poids moléculaires supérieurs aux

espèces de seconde génération, ce qui pourrait limiter leur diffusion à cœur de pore. Les quantités de précurseur effectif de dépôt à 900°C sont plus faibles qu'à 970°C, particulièrement pour les espèces chlorosiliciées, ce qui pourrait se traduire par un phénomène d'appauvrissement plus marqué le long du pore. Enfin, le changement de morphologie et de texture du dépôt le long du pore (figures V.32 et V.33) et la diminution de la vitesse de dépôt pourraient être corrélés. Par exemple, **$^{\bullet}C_3H_5$ que l'on soupçonne d'être responsable de l'orientation préférentielle selon l'axe <220>, disparaîtrait dès les premiers millimètres à cause d'une forte réactivité hétérogène pour etre remplacé par un précurseur effectif de carbone présent en plus faible quantité ou ayant une cinétique hétérogène plus lente.**

Intéressons-nous enfin à l'influence du précurseur initial de carbone sur l'évolution de la vitesse de dépôt une fois passé les premiers millimètres de l'entrée du pore.
Nous avons vu qu'après une forte diminution de vitesse en entrée de pore, le ratio v/v0 continue de décroitre plus lentement jusqu'au cœur dans le système à base propane à T=970°C. Nous proposons d'expliquer cette transition par un changement de précurseur effectif de carbone le long du pore.
Le ratio v/v0 semble plus stable après une forte diminution initiale dans le cas du système à base méthane. **Cette stabilisation pourrait traduire au contraire une absence de changement de précurseur effectif de carbone le long du pore**. Comme présenté aux chapitres IV et V, le méthane est considéré comme un réservoir stable de $^{\bullet}CH_3$, un des seul précurseurs effectifs de carbone pouvant être formé (figure V.12). La petite taille de cette molécule facilitant le transport diffusif de l'espèce au sein du pore, la thermostabilité élevée de cette espèce comparativement au propane et un mécanisme de formation stable (voie C – ❶ en figure V.28) pourraient expliquer ces résultats. Un mécanisme hétérogène de type Eley-Rideal avec CH_4 serait également envisageable.
Il devient donc intéressant d'identifier un précurseur chlorosilicié assez stable, tant du point de vue des températures de décomposition que des mécanismes homogènes associés, pour tenter d'éliminer le fort gradient de vitesse en entrée de pore dont $^{\bullet}SiCl_3$ serait responsable. $SiCl_4$, bien que plus stable que $SiHCl_3$, ne devrait pas a priori améliorer ce point car le schéma réactionnel montre qu'une étape intermédiaire de formation de $^{\bullet}SiCl_3$ est nécessaire à la formation de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ à partir de ce précurseur (figure V.5).

III. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier et de comprendre plus en détails l'influence des précurseurs initiaux sur la cinétique et la composition du dépôt, en regard de l'évolution de la composition la phase gazeuse.

Comme identifié dans le chapitre I, il est possible de trouver un jeu de conditions expérimentales (T, P_{totale}, ratio C/Si_{gaz}) qui permet d'obtenir un dépôt de SiC pur à partir de l'ensemble des systèmes de précurseur étudiés. En changeant les précurseurs initiaux tout en conservant un ratio C/Si_{gaz} et un taux de dilution dans l'hydrogène important, l'équilibre thermodynamique n'est presque pas modifié mais **les cinétiques et les mécanismes réactionnels homogènes et hétérogènes changent.** L'étude numérique des mécanismes montre que les différentes espèces choisies dans ce chapitre comme précurseurs initiaux interviennent à des moments plus ou moins avancés de l'évolution du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$. Ces résultats nous ont permis de compléter le mécanisme réactionnel global du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$. En revanche, les vitesses de dépôt et les ratios C/Si_{gaz} permettant de déposer du SiC pur sont fonction du système de précurseurs initial, ce qui s'explique par **des natures et des quantités de précurseur effectif de dépôt différentes.** A l'issue de cette étude, des conditions robustes d'élaboration de SiC sont identifiées.

La deuxième partie du chapitre s'intéresse à la problématique spécifique de l'infiltration en phase gazeuse, ce qui nous rapproche de l'application de ces travaux. Comme présenté dans le chapitre I, la CVI est une compétition entre le transport de matière et les réactions homogènes et hétérogènes. **L'objectif était d'explorer des conditions favorables au transport par diffusion, sans que cela ne soit préjudiciable à la composition du dépôt.** Une sélection a été faite parmi les différentes conditions identifiées dans les chapitres précédents et dans la première partie de ce chapitre. Les systèmes gazeux ont été étudiés à une même pression totale et à des débits totaux similaires lors de l'infiltration de « pores modèles ». **Ces études montrent que la nature du précurseur initial a une influence significative sur le profil d'épaisseur du dépôt le long du pore.** L'homogénéité d'infiltration avec le système bi-sourcé $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ est meilleure que celle obtenue avec le système de référence CH_3SiCl_3/H_2, tant sur pores modèles que sur préformes fibreuses. On constate par ailleurs une réduction de la quantité de produits instables dans les parties froides du réacteur et une augmentation du rendement de conversion en SiC. Bien sûr, le gradient d'épaisseur le long des pores est encore loin d'être nul. Le remplacement du propane par le méthane semble atténuer le gradient à cœur sans pour autant limiter la forte réduction de vitesse au voisinage de l'entrée du pore, vraisemblablement liée aux précurseurs effectifs de silicium.

Ainsi, le choix du précurseur initial apparait comme un paramètre à part entière du procédé CVI. C'est un paramètre complexe à maitriser du fait du couplage entre la cinétique en phase homogène, la stabilité des mécanismes réactionnels associés et les cinétiques hétérogènes des précurseurs effectifs de dépôt successifs. **Ce chapitre montre que le choix du précurseur initial permet de limiter la cinétique hétérogène tout en privilégiant des conditions favorables au transport diffusif, ce qui constitue une amélioration du procédé CVI.**

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'expliquer le lien entre la vitesse du dépôt, la composition de la phase gazeuse et celle solide en CVD à partir de différents mélanges de précurseurs gazeux. La finalité de l'étude était de mettre en évidence l'influence des précurseurs initiaux sur le procédé d'infiltration de SiC.

Dès l'état de l'art présenté dans le chapitre I apparaît la question des avantages et inconvénients à chosir un précurseur pour le procédé CVI. Un mélange d'hydrocarbure et de chlorosilane de type $SiH_xCl_{4-x}/C_yH_z/H_2$ permet de contrôler aisément le rapport C/Si_{gaz} du mélange réactif initial et au sein du réacteur. Le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ a été pris comme système référence dans ce mémoire.

Pour répondre aux objectifs fixés, une approche multi-expérimentale et de modélisation a été menée. L'étude cinétique a été réalisée grâce à des mesures gravimétriques *in situ*. Les analyses physico-chimiques des dépôts ont été menées avec différentes techniques complémentaires microsonde X, Raman et DRX. Par rapport aux travaux antérieurs, les avancées méthodologiques sont **l'analyse quantitative de la phase gazeuse** par IRTF ex situ grâce à la détermination des coefficients d'extinction molaire des principales espèces et la **constitution d'une base de données thermocinétiques cohérente**. L'analyse expérimentale par IRTF et numérique par modélisation thermocinétique a abouti à des résultats concordants et complémentaires. La modélisation s'est révélée notamment pertinente pour l'étude des espèces radicalaires en zone chaude qui n'aurait pu être réalisée expérimentalement de manière simple.

Régimes de dépôt associés à la composition de la phase gazeuse et de celle du solide

Les études se sont d'abord concentrées sur le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ puis ont été étendues aux autres systèmes. Au total, huit systèmes chimiques ont été étudiés dont le système industriel CH_3SiCl_3/H_2 et un grand nombre d'hydrocarbures (figure 1), associés à $SiHCl_3$. Plusieurs régimes de dépôt communs aux différents systèmes ont été mis en évidence.

Le domaine de température intermédiaire compris entre 800 et 1050°C correspond au régime de dépôt appelé RCC2 où la vitesse est limitée par les réactions chimiques. Ce régime est associé à une forte activation thermique et soumis à un effet inhibiteur de HCl. L'étendue du domaine de température de ce régime dépend de la pression totale, du temps de séjour, du rapport C/Si_{gaz} et du précurseur initial. Le dépôt est alors excédentaire en silicium.
De nombreuses espèces sont formées via des mécanismes radicalaires liés à la formation d'hydrogène atomique dès 750°C et pour les faibles temps de séjour, des conditions observées en entrée de réacteur. Parmi ces espèces gazeuses de premières générations ($^{\bullet}SiCl_3$, $^{\bullet}C_2H_5$, $^{\bullet}C_3H_5$, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6), certaines vont se décomposer en atteignant le cœur de la zone chaude isotherme si la température ou le temps de séjour sont suffisants, en formant de nouvelles espèces comme C_2H_2, dont l'apparition marque l'entrée dans ce régime de dépôt.

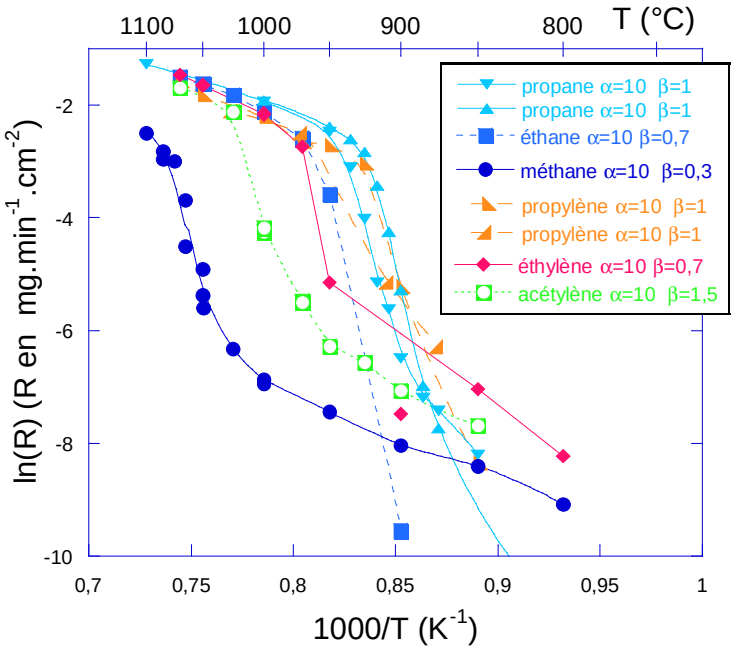


Figure 1 – Courbes d'Arrhénius regroupant les cinétiques de dépôt obtenues à P_{totale}=2kPa et différentes températures avec 6 différents précurseurs carbonés associés à $SiHCl_3$

Aux plus hautes températures, le régime mixte dit RCC3+RTM apparait, limité à la fois par la cinétique, avec une énergie d'activation de l'ordre de la centaine de kJ/mol, et par la diffusion. Un tel résultat peut paraître surprenant. Si l'on considère que le dépôt de SiC est formé à partir de deux précurseurs distincts de carbone et de silicium, il est possible que l'un des deux précurseurs soit à l'origine de la limitation chimique et l'autre de la limitation par les transferts de masse. En effet, les forts ratios C/Si_{gaz} semblent induire une limitation par la diffusion alors que les faibles ratios C/Si_{gaz} conduisent à une limitation par les réactions chimiques hétérogènes. Les hautes pressions et les longs temps de séjour sont favorables à un décalage vers les basses températures de l'apparition de ce régime. Les dépôts élaborés dans ce régime sont composés de SiC pur, voire d'un co-dépôt SiC+C. La gamme de conditions d'élaboration de SiC pur est néanmoins relativement large. Ainsi il est possible d'observer un dépôt stœchiométrique dès 900°C avec des rapports C/Si_{gaz} élevés. Des changements de texturation <111> ou <220> du dépôt de SiC entre 900 et 970°C ont été observés. Ces changements pourraient provenir d'un changement de sursaturation ou d'un changement de précurseurs effectifs de dépôt (notamment de carbone avec $^{\bullet}C_3H_5$).

Au niveau de la phase gazeuse, l'augmentation de la température entraîne la décomposition des autres hydrocarbures de premières générations (C_2H_6 et C_2H_4), tandis que la décomposition de $SiHCl_3$ se poursuit via des mécanismes unimoléculaires qui ont alors suffisamment d'énergie pour s'activer. Cela entraîne l'apparition des espèces de seconde génération comme $^{\bullet}C_2H_3$ et contribue à la formation de quantités supplémentaires de radicaux et molécules ($^{\bullet\bullet}SiCl_2$, $CH_3^{\bullet}$). L'augmentation de la concentration et la réactivité hétérogène élevée de ces espèces seraient à l'origine du dépôt stœchiométrique au sein de ce régime.

Les ratios C/Si_{gaz} supérieurs à 9 ou l'emploi de certains précurseurs de silicium peu réactifs comme $SiCl_4$, ou de carbone au contraire très réactifs comme C_2H_2, conduisent à l'apparition d'un régime uniquement limité par les transferts de masse. Le dépôt obtenu est alors largement excédentaire en carbone.
Dans la phase gazeuse, ce régime de dépôt coïncide avec la détection en sortie de réacteur d'espèces carbonées de plus haut poids moléculaire comme C_6H_6, ou la formation en zone chaude de $^{\bullet}C_3H_3$. Ces espèces sont regroupées au sein d'une même voie réactionnelle (figure 2).

Outre la compréhension des processus de dépôt, deux lois cinétiques apparentes régissant le dépôt de SiC autour de 2kPa entre 900 et 1100°C permettent de décrire les régimes de dépôt RCC2 et RCC3+RTM.

Contrôle de la stœchiométrie et de la vitesse de dépôt – Influence du choix du précurseur initial

Comme nous venons de le décrire avec le système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, l'augmentation de la température, de la pression totale et du temps de séjour se traduisent par des transitions de régime de dépôt et des changements de vitesse et de composition du solide. L'analyse de la phase gazeuse montre que **la détection de certaines espèces gazeuses en sortie de réacteur coïncide avec ces changements de régime.**
Le changement du ratio C/Si_{gaz} spécifique aux systèmes bi-sourcés peut également provoquer un changement de régime de dépôt mais il est surtout susceptible de modifier la composition du solide obtenu. L'analyse des flux réactionnels indique que ce phénomène s'explique par une modification de la quantité d'hydrogène atomique présent en phase gazeuse, qui module la part des réactions radicalaires en phase homogène.
La généralisation de cette approche aux différents précurseurs montre que **pour les mêmes température et pression totale, il est possible de changer de régime et de composition de dépôt en changeant de précurseur initial**. Ainsi il est possible d'obtenir un dépôt stœchiométrique avec chaque système gazeux. Cependant, l**es étendues des domaines de température et de ratio C/Si_{gaz} permettant d'élaborer un tel dépôt sont spécifiques à chaque précurseur et les vitesses de dépôt associées sont différentes.** Au niveau de la phase gazeuse, **les cinétiques homogènes de décomposition du précurseur initial et les voies réactionnelles associées sont également propres à chaque précurseur.** Les conséquences sont un changement de **la nature et des concentrations des précurseurs effectifs de dépôt**, qui explique les différences en termes de cinétique et de composition du solide observées pour les différents systèmes.

Cette étude comparative permet de proposer des schémas réactionnels pour les 6 systèmes bi-sourcés étudiés. Le rassemblement de ces différents mécanismes permet de construire un schéma réactionnel complet pour le mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ (figure 2).

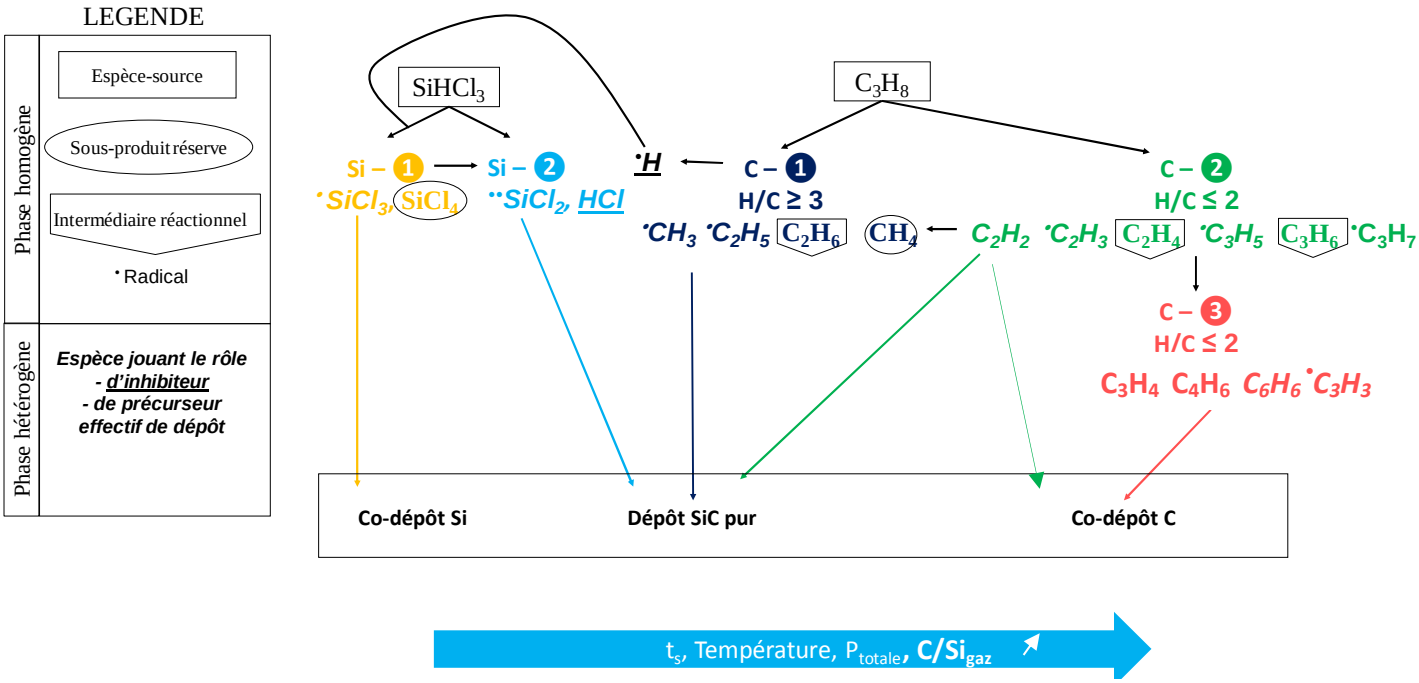


Figure 2 – proposition d'un mécanisme simplifié de la décomposition du mélange $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$

Les espèces chlorosiliciées et carbonées évoluent séparément selon des cinétiques homogènes différentes. L'hydrogène atomique est à l'interface entre les deux parties du mécanisme. Dans ce système, la synthèse des résultats de l'étude expérimentale et de la modélisation de la phase gazeuse autorise une classification des espèces. Celles-ci agissent comme inhibiteur de dépôt (HCl, $^{\bullet}H$), comme des réservoirs stables de silicium ($SiCl_4$) ou de carbone (CH_4), comme intermédiaires réactionnels instables formés dès les premiers instants de la décomposition des précurseurs initiaux (C_3H_6, C_2H_6, C_2H_4) et enfin comme potentiels précurseurs effectifs de dépôt ($^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}C_2H_5$, $^{\bullet}C_3H_5$, C_2H_2 $^{\bullet}C_3H_3$ C_6H_6, $^{\bullet}SiCl_3$, $^{\bullet\bullet}SiCl_2$) intervenant à différentes étapes selon la maturation de la phase gazeuse.
Enfin, les analyses des flux réactionnels et de la composition du solide montrent que **le choix du précurseur initial peut induire des mécanismes réactionnels homogènes robustes, facilitant l'élaboration de SiC (base éthane ou méthane)** et d'autres plus sensibles aux paramètres CVD, à l'origine de l'apparition d'un excès de carbone libre (système à base de propylène ou d'acétylène).

Dans les différentes bases de données rassemblées, la dépendance en pression dans le modèle numérique pourrait faire l'objet d'un travail approfondi. Pour les réactions unimoléculaires données dans les limites hautes pressions, une résolution de l'équation maîtresse permettrait par exemple de déterminer la dépendance en pression de ces réactions. C'est un point clef à résoudre avant d'essayer de complexifier le modèle numérique présenté dans ce mémoire en ajoutant par exemple des phénomènes de transport.
Il serait ensuite intéressant d'introduire les réactions hétérogènes dans le modèle. Pour cela, il semblerait préférable de ne pas se limiter à la seule considération des coefficients de collage mais de privilégier une étude *ab initio* de la croissance d'une couche de SiC orientée <111> ou <220>, à partir de différents radicaux tels que $^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}C_2H_3$, $^{\bullet}C_3H_5$, $^{\bullet}SiCl_3$ et $^{\bullet\bullet}SiCl_2$. Ceci permettrait de décrire plus justement les mécanismes de croissance du SiC et pourrait peut-être expliquer les transitions texturales au sein du dépôt.

Enfin, le modèle plugflow présenté dans ce mémoire met en évidence des incohérences dans la cinétique et le mécanisme de recombinaison de $^{\bullet\bullet}SiCl_2$ en sortie de réacteur. Une étude approfondie de ce pseudo-radical et des réactions de polymérisation devraient être menée afin de mieux comprendre la formation des espèces condensées en sortie de réacteur.

Application à l'optimisation de l'infiltration

La CVI fait intervenir à la fois le transport de matière et la cinétique des réactions homogènes et hétérogènes. L'objectif est de se placer dans des conditions favorables au transport par diffusion, sans que cela ne soit préjudiciable à la stœchiométrie ni à la cristallinité du dépôt. Différents systèmes gazeux sont donc testés dans des conditions particulières sur substrats modèles et sur préformes fibreuses dans le but d'évaluer s'il est possible de limiter les gradients de composition et de vitesse de dépôt à l'intérieur d'une préforme.

Parmi les différentes conditions permettant d'élaborer du SiC pur, divers systèmes gazeux ont été étudiés à une même pression totale et à des débits totaux similaires. **Ces études montrent que la nature du précurseur initial a une influence significative sur le profil d'épaisseur du dépôt le long de la porosité.** Les résultats obtenus avec le système bi-sourcé $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ semblent meilleurs que ceux obtenus avec le système mono-sourcé industriel, tant sur les pores modèles que pour les préformes fibreuses. On constate en parallèle un bénéfice sur la réduction de la quantité de produits instables dans les parties froides du réacteur. Le remplacement du propane par le méthane semble limiter le gradient à cœur, sans résoudre le problème de l'hétérogénéité de vitesse en entrée du pore, vraisemblablement liée au précurseur effectif de silicium.

Du choix du précurseur initial découle un mécanisme et une cinétique en phase homogène qui conduisent eux-mêmes à une cinétique hétérogène régie par les précurseurs effectifs de dépôt. **En définitive, la stratégie est de piloter l'évolution de la phase gazeuse en sélectionnant le précurseur initial et son mécanisme homogène de décomposition afin de former de façon privilégiée les précurseurs effectifs de dépôt de SiC. Lorsque les mécanismes homogènes associés sont actifs à faible pression totale, le précurseur initial peut dans une certaine mesure limiter les gradients d'infiltration en CVI.**

Perspectives

Ce travail ouvre la voie à l'optimisation de la réactivité de la phase gazeuse pour le procédé CVI, par le biais de la réactivité des précurseurs initiaux.
Plutôt que d'utiliser les précurseurs classiques pour les dépôts de SiC, il est également envisageable de créer une molécule qui répondrait parfaitement à la problématique CVI. Avec ce précurseur, la décomposition ne devrait activer que des voies réactionnelles stables en ne permettant la formation que de précurseurs effectifs de SiC ou d'espèces neutres. Idéalement, sa décomposition serait indépendante de la pression totale ce qui permettrait de le mettre en œuvre à très faible pression. La cinétique de décomposition devrait également être relativement lente pour que le précurseur agisse comme un réservoir en phase gazeuse. La question à présent est d'identifier la géométrie et les groupements fonctionnels puis de trouver une voie de synthèse de cette molécule idéale.

Annexe : Mécanisme réactionnel compatible avec Cantera

```
units(length = "cm", time = "s", quantity = "mol",
act_energy = "kJ/mol")


ideal_gas(name = "gas",
      elements = " H  C  Si  Cl ",
      species = """Cl Cl2 HCl
Si2Cl4 Si2Cl5 Si2Cl6 SiCl2 SiCl3 SiCl4 SiH2Cl
SiH2Cl2 SiH3Cl SiHCl SiHCl2 SiHCl3 CH2SiCl2
CH2SiCl3 CH2SiHCl CH3SiCl CH3SiCl2 CH3SiCl3
CH3SiH2Cl CH3SiHCl2 CH3CHe C2H6e HCHC
CH3SiCl2Cl 1CHSiCl3 3CHSiCl3 Cl2HSiSiHCl2
Si2HCl5 Cl3SiSiClH2 Si SiCl SiH2 Si3Cl6 Si3Cl6t
Si4Cl8 Si5Cl10 Si6Cl12 Si3Cl6c Si4Cl8c Si5Cl10c
SiCl3SiClSiCl2 SiCl3SiClSi2Cl4 Si4Cl8s Si4Cl8t
(Si3Cl5)cSiCl3H  H2  C  CH  1CH2  3CH2  CH2
CH3  CH4  C2 C2H  C2H2  C2H3  C2H4  C2H5
C2H6  C3H2  C3H3  AC3H4  PC3H4 CYC3H4
AC3H5  TC3H5  SC3H5  C3H6  N-C3H7  I-C3H7
C3H8  C4H  C4H2 N-C4H3  I-C4H3  C4H4  N-C4H5
I-C4H5  C4H512  N-C4H51  I-C4H51  C4H52  C4H6
C4H61  C4H612  C4H62  I-C4H7  N-C4H7  C4H8
C5H4  L-C5H4  C5H5  L-C5H5 C5H4H  C5H6  C5H7
L-C5H7  C5H8  L-C5H8  C6H  C6H2  C6H3  C-
C6H4 L-C6H4  C6H5  N-C6H5  I-C6H5  C6H6  L-
C6H6  N-C6H7  C-C6H7  I-C6H7  C5H4CH3 L-
C6H8  C6H813  C6H814  C5H5CH3  C6H12  C-
C6H12  -4m1pent """,
      reactions = "all",
      initial_state = state(temperature = 298.15,
                    pressure = OneAtm)    )


#-----------------------------------------------------------------
---------------
#  Species data
#-----------------------------------------------------------------
---------------

#-----------------
##donnees thermodynamiques des especes de type C-
H reprises des travaux de Norinaga et al. [Norinaga
2007]
species(name = "H",
   atoms = " H:1",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  2.500000000E+00,
0.000000000E+00,
            0.000000000E+00,   0.000000000E+00,
0.000000000E+00,
            2.547162000E+04,  -4.601176000E-01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
2.500000000E+00,   0.000000000E+00,
            0.000000000E+00,   0.000000000E+00,
0.000000000E+00,
            2.547162000E+04,  -4.601176000E-01] )
          ),
   note = "120186"
      )

species(name = "H2",
   atoms = "H:2",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  3.298124000E+00,
8.249441000E-04,
            -8.143015000E-07,  -9.475434000E-11,
4.134872000E-13,
            -1.012520900E+03,  -3.294094000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
2.991423000E+00,   7.000644000E-04,
            -5.633828000E-08,  -9.231578000E-12,
1.582751900E-15,
            -8.350340000E+02,  -1.355110100E+00] )
          ),
   note = "121286"
      )

species(name = "C",
   atoms = " C:1 ",
   thermo = (
      NASA( [  200.00,  1000.00], [  2.554239500E+00,
-3.215377200E-04,
             7.337922300E-07,  -7.322348700E-10,
2.665214400E-13,
             8.544268100E+04,   4.531308500E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  6000.00], [
2.605583000E+00,  -1.959343400E-04,
             1.067372200E-07,  -1.642394000E-11,
8.187058000E-16,
             8.541174200E+04,   4.192386800E+00] )
          ),
   note = "L 7/88"
      )

species(name = "CH",
   atoms = " C:1  H:1 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1369.00], [  3.501315190E+00,
-4.281801620E-04,
             1.295599610E-06,  -5.048698890E-10,
5.756997780E-14,
             7.042915810E+04,   2.128361250E+00] ),
      NASA( [ 1369.00,  5000.00], [
2.207064170E+00,   2.178207940E-03,
            -5.927232660E-07,   7.142044580E-11,  -
3.207366690E-15,
             7.092596420E+04,   9.237096840E+00] )
          ),
   note = "J12/67"
      )
```

```
species(name = "1CH2",
   atoms = " C:1  H:2 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  3.971265000E+00,
-1.699088000E-04,
              1.025368900E-06,   2.492550000E-09,  -
1.981266000E-12,
              4.989367000E+04,   5.753207000E-02] ),
      NASA( [ 1000.00,  4000.00], [
3.552888000E+00,   2.066788000E-03,
             -1.914116000E-07,  -1.104673300E-10,
2.021349000E-14,
              4.984975000E+04,   1.686570000E+00] )
            ),
   note = "CH2(S) 31287"
      )

species(name = "3CH2",
   atoms = " C:1  H:2 ",
   thermo = (
      NASA( [  250.00,  1000.00], [  3.762237000E+00,
1.159819100E-03,
              2.489585000E-07,   8.800836000E-10,  -
7.332435000E-13,
              4.536790000E+04,   1.712577000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  4000.00], [
3.636407000E+00,   1.933056000E-03,
             -1.687016000E-07,  -1.009899400E-10,
1.808255000E-14,
              4.534134000E+04,   2.156560000E+00] )
            ),
   note = "CH2 120186"
      )

species(name = "CH2",
   atoms = " C:1  H:2 ",
   thermo = (
      NASA( [  250.00,  1000.00], [  3.762237000E+00,
1.159819100E-03,
              2.489585000E-07,   8.800836000E-10,  -
7.332435000E-13,
              4.536790000E+04,   1.712577000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  4000.00], [
3.636407000E+00,   1.933056000E-03,
             -1.687016000E-07,  -1.009899400E-10,
1.808255000E-14,
              4.534134000E+04,   2.156560000E+00] )
            ),
   note = "120186"
      )

species(name = "CH3",
   atoms = " C:1  H:3 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  2.430442000E+00,
1.112409900E-02,
             -1.680220000E-05,   1.621828800E-08,  -
5.864952000E-12,
              1.642378100E+04,   6.789794000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
2.844051000E+00,   6.137974000E-03,
             -2.230345000E-06,   3.785161000E-10,  -
2.452159000E-14,
              1.643780900E+04,   5.452697000E+00] )
            ),
   note = "121286"
      )

species(name = "CH4",
   atoms = " C:1  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  7.787415000E-01,
1.747668000E-02,
             -2.783409000E-05,   3.049708000E-08,  -
1.223930700E-11,
             -9.825229000E+03,   1.372219500E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
1.683478000E+00,   1.023723600E-02,
             -3.875128000E-06,   6.785585000E-10,  -
4.503423000E-14,
             -1.008078700E+04,   9.623395000E+00] )
            ),
   note = "121286"
      )

species(name = "C2",
   atoms = " C:2 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  6.996045000E+00,
-7.400601000E-03,
              3.234703000E-06,   4.802535000E-09,  -
3.295917000E-12,
              9.897487000E+04,  -1.386226800E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
4.135978000E+00,   6.531618000E-05,
              1.837099000E-07,  -5.295085000E-11,
4.712137000E-15,
              9.967272000E+04,   7.472923000E-01] )
            ),
   note = "121286"
      )

species(name = "C2H",
   atoms = " C:2  H:1 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  3.050667000E+00,
6.051674000E-03,
             -4.956634000E-06,   2.804159000E-09,  -
8.193332000E-13,
              6.630011000E+04,   5.954361000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
4.427688000E+00,   2.216268000E-03,
             -6.048952000E-07,   9.882517000E-11,  -
7.351179000E-15,
              6.590415000E+04,  -1.199441800E+00] )
            ),
   note = "20387"
      )

species(name = "C2H2",
   atoms = " C:2  H:2 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  2.013562000E+00,
1.519044600E-02,
             -1.616318900E-05,   9.078992000E-09,  -
1.912746000E-12,
              2.612444000E+04,   8.805378000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
4.436770000E+00,   5.376039000E-03,
             -1.912816000E-06,   3.286379000E-10,  -
2.156709000E-14,
              2.566766000E+04,  -2.800338000E+00] )
            ),
   note = "121386 C"
      )
```

```
species(name = "C2H3",
   atoms = " C:2  H:3 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  2.459276000E+00,
7.371476000E-03,
            2.109872000E-06,  -1.321642100E-09,  -
1.184783800E-12,
            3.335225000E+04,   1.155620200E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
5.933468000E+00,   4.017745000E-03,
           -3.966739000E-07,  -1.441266600E-10,
2.378643000E-14,
            3.185434000E+04,  -8.530313000E+00] )
           ),
   note = "12787"
      )

species(name = "C2H4",
   atoms = " C:2  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [ -8.614880000E-01,
2.796162000E-02,
           -3.388677000E-05,   2.785152000E-08,  -
9.737879000E-12,
            5.573046000E+03,   2.421148000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
3.528418000E+00,   1.148518500E-02,
           -4.418385000E-06,   7.844600000E-10,  -
5.266848000E-14,
            4.428288000E+03,   2.230389000E+00] )
           ),
   note = "121286"
      )

species(name = "C2H5",
   atoms = " C:2  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  2.690701000E+00,
8.719133000E-03,
            4.419838000E-06,   9.338703000E-10,  -
3.927773000E-12,
            1.287040400E+04,   1.213819500E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
7.190480000E+00,   6.484077000E-03,
           -6.428064000E-07,  -2.347879000E-10,
3.880877000E-14,
            1.067454900E+04,  -1.478089200E+01] )
           ),
   note = "12387"
      )

species(name = "C2H6",
   atoms = " C:2  H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  1.462538800E+00,
1.549466700E-02,
            5.780507000E-06,  -1.257831900E-08,
4.586267000E-12,
           -1.123917600E+04,   1.443229500E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  4000.00], [
4.825938000E+00,   1.384042900E-02,
           -4.557258000E-06,   6.724967000E-10,  -
3.598161000E-14,
           -1.271779300E+04,  -5.239506000E+00] )
           ),
   note = "121686"
      )

species(name = "C3H2",
   atoms = " C:3  H:2 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  2.691077000E+00,
1.480366400E-02,
           -3.250551000E-06,  -8.644363000E-09,
5.284877000E-12,
            5.219072000E+04,   8.757391000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
6.530853000E+00,   5.870316000E-03,
           -1.720776000E-06,   2.127498000E-10,  -
8.291910000E-15,
            5.115213000E+04,  -1.122727800E+01] )
           ),
   note = "121686 C"
      )

species(name = "C3H3",
   atoms = " C:3  H:3 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1399.00], [  3.122335550E+00,
2.055853410E-02,
           -1.840979320E-05,   8.951848570E-09,  -
1.748815260E-12,
            3.962470150E+04,   7.825301950E+00] ),
      NASA( [ 1399.00,  5000.00], [
7.941779280E+00,   6.564312050E-03,
           -2.202164330E-06,   3.372446000E-10,  -
1.937315940E-14,
            3.818043470E+04,  -1.716087540E+01] )
           ),
   note = "CBS-Q 07/01  "
      )

species(name = "AC3H4",
   atoms = " C:3  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1396.00], [  6.958126340E-01,
2.579134200E-02,
           -1.870391890E-05,   7.401982020E-09,  -
1.234041730E-12,
            2.088597810E+04,   1.823249320E+01] ),
      NASA( [ 1396.00,  5000.00], [
7.365272540E+00,   9.625653310E-03,
           -3.264676710E-06,   5.038746440E-10,  -
2.911027680E-14,
            1.859820670E+04,  -1.742883400E+01] )
           ),
   note = "CBS-Q 07/01  "
      )

species(name = "PC3H4",
   atoms = " C:3  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1392.00], [  1.605340580E+00,
2.233765500E-02,
           -1.451055510E-05,   5.236655820E-09,  -
8.239089980E-13,
            2.061456020E+04,   1.441026330E+01] ),
      NASA( [ 1392.00,  5000.00], [
7.114913970E+00,   9.826457360E-03,
           -3.330773070E-06,   5.138174170E-10,  -
2.967266670E-14,
            1.861784450E+04,  -1.538581700E+01] )
           ),
   note = "CBS-Q 07/01  "
      )
```

```
species(name = "CYC3H4",
   atoms = " C:3  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1401.00], [ -1.229395710E+00,
3.092781460E-02,
            -2.383455780E-05,   9.666743890E-09,  -
1.605120130E-12,
             3.376390000E+04,   2.788240250E+01] ),
      NASA( [ 1401.00,  5000.00], [
7.284738720E+00,   9.734657350E-03,
            -3.312152660E-06,   5.123854850E-10,  -
2.965263040E-14,
             3.093944310E+04,  -1.737735390E+01] )
           ),
   note = "CBS-Q 07/01  "
      )

species(name = "AC3H5",
   atoms = " C:3  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1386.00], [ -3.340243110E-01,
3.229918780E-02,
            -2.334909520E-05,   8.998350850E-09,  -
1.463276730E-12,
             1.936149210E+04,   2.446230020E+01] ),
      NASA( [ 1386.00,  5000.00], [
8.867687720E+00,   1.090123890E-02,
            -3.800946060E-06,   5.977270660E-10,  -
3.498926180E-14,
             1.610063150E+04,  -2.508503680E+01] )
           ),
   note = "9/20/ 1"
      )

species(name = "TC3H5",
   atoms = " C:3  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  200.00,  1000.00], [  2.554403300E+00,
1.098679800E-02,
             3.017430500E-05,  -4.725356800E-08,
1.977107300E-11,
             2.715024200E+04,   1.320759200E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  6000.00], [
6.110180500E+00,   1.467339500E-02,
            -5.367682200E-06,   8.690493200E-10,  -
5.193200600E-14,
             2.553244200E+04,  -8.355571200E+00] )
           ),
   note = "T 6/96 "
      )

species(name = "SC3H5",
   atoms = " C:3  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  298.15,  1000.00], [  2.236101200E+00,
1.638724500E-02,
             7.663973300E-06,  -1.936481800E-08,
8.415546800E-12,
             3.017353600E+04,   1.480606000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
6.134217500E+00,   1.332502500E-02,
            -4.864523000E-06,   8.377390400E-10,  -
5.516142400E-14,
             2.862619800E+04,  -7.411213400E+00] )
           ),
   note = "T 6/96 "
      )
```

```
species(name = "C3H6",
   atoms = " C:3  H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1387.00], [  5.043781840E-01,
2.776421670E-02,
            -1.379283120E-05,   2.932224960E-09,  -
1.472577000E-13,
             1.464484400E+03,   2.143427790E+01] ),
      NASA( [ 1387.00,  5000.00], [
7.737859040E+00,   1.395968660E-02,
            -4.755459330E-06,   7.361650840E-10,  -
4.262023390E-14,
            -1.403613340E+03,  -1.858883370E+01] )
           ),
   note = "CBS-Q 07/01        "
      )

species(name = "N-C3H7",
   atoms = " C:3  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1386.00], [  4.896801030E-01,
3.177453830E-02,
            -1.694207510E-05,   4.272228990E-09,  -
3.881060710E-13,
             1.049557730E+04,   2.332413100E+01] ),
      NASA( [ 1386.00,  5000.00], [
8.878918880E+00,   1.519260660E-02,
            -5.198217000E-06,   8.070996950E-10,  -
4.682447110E-14,
             7.219998640E+03,  -2.290205230E+01] )
           ),
   note = "9/20/ 1"
      )

species(name = "I-C3H7",
   atoms = " C:3  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1377.00], [  1.179304260E+00,
2.590380170E-02,
            -7.665035420E-06,  -1.449836690E-09,
8.546373790E-13,
             9.553641840E+03,   2.050677070E+01] ),
      NASA( [ 1377.00,  5000.00], [
8.064930840E+00,   1.578925820E-02,
            -5.383957570E-06,   8.340703610E-10,  -
4.831519680E-14,
             6.517318790E+03,  -1.867123660E+01] )
           ),
   note = "CBS-Q 07/01      "
      )

species(name = "C3H8",
   atoms = " C:3  H:8 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  8.969208000E-01,
2.668986000E-02,
             5.431425000E-06,  -2.126000000E-08,
9.243330000E-12,
            -1.395491800E+04,   1.935533000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
7.525217000E+00,   1.889034000E-02,
            -6.283924000E-06,   9.179373000E-10,  -
4.812410000E-14,
            -1.646454800E+04,  -1.784390000E+01] )
           ),
   note = "120186"
      )
```

```
species(name = "C4H",
   atoms = " C:4  H:1 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1378.00], [  5.329856730E+00,
1.281832200E-02,
            -1.047874530E-05,   4.286173680E-09,  -
7.069542970E-13,
             9.136295470E+04,  -1.917907640E+00] ),
      NASA( [ 1378.00,  5000.00], [
9.500744770E+00,   2.709593680E-03,
            -9.729359220E-07,   1.560435780E-10,  -
9.260881510E-15,
             8.995169210E+04,  -2.418863750E+01] )
           ),
   note = "9/21/ 1 C"
      )

species(name = "C4H2",
   atoms = " C:4  H:2 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  4.005191000E+00,
1.981000000E-02,
            -9.865877000E-06,  -6.635158000E-09,
6.077413000E-12,
             5.424065000E+04,   1.845736000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
9.031407000E+00,   6.047252000E-03,
            -1.948788000E-06,   2.754863000E-10,  -
1.385608000E-14,
             5.294735000E+04,  -2.385067000E+01] )
           ),
   note = "121686"
      )

species(name = "N-C4H3",
   atoms = " C:4  H:3 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000], [ -3.168411300E-01,
4.691210000E-02,
            -6.809381000E-05,   5.317992100E-08,  -
1.652300500E-11,
             6.247619900E+04,   2.462255900E+01] ),
      NASA( [ 1000,  3000], [  5.432827900E+00,
1.686098100E-02,
            -9.431310900E-06,   2.570389500E-09,  -
2.745630900E-13,
             6.160068000E+04,  -1.567398100E+00] )
           ),
   note = "H6W/94 "
      )

species(name = "I-C4H3",
   atoms = " C:4  H:3 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000], [  2.083041200E+00,
4.083427400E-02,
            -6.215968500E-05,   5.167935800E-08,  -
1.702918400E-11,
             5.800512900E+04,   1.361746200E+01] ),
      NASA( [ 1000,  3000.00], [  9.097816500E+00,
9.220711900E-03,
            -3.387844100E-06,   4.916049800E-10,  -
1.452978000E-14,
             5.660057400E+04,  -1.980259700E+01] )
           ),
   note = "AB1/93 "
      )

species(name = "C4H4",
   atoms = " C:4  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  3.233893000E+00,
1.865634000E-02,
             1.270320500E-06,  -9.410096000E-09,
2.956110000E-12,
             3.301097000E+04,   9.922676000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  4000.00], [
1.069777300E+01,   6.982014000E-03,
            -6.567747000E-07,  -3.884517000E-10,
7.200946000E-14,
             3.034803000E+04,  -3.128430000E+01] )
           ),
   note = "82489"
      )

species(name = "N-C4H5",
   atoms = " C:4  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,    1000.00], [  1.630532100E-
01,   3.983013700E-02,
            -3.400012800E-05,   1.514723300E-08,  -
2.466582500E-12,
             4.142976600E+04,   2.353616300E+01] ),
      NASA( [   1000.00,  3000.00], [
9.850197800E+00,   1.077900800E-02,
            -1.367212500E-06,  -7.720053500E-10,
1.836631400E-13,
             3.884030100E+04,  -2.600184600E+01] )
           ),
   note = "H6W/94        C"
      )

species(name = "I-C4H5",
   atoms = " C:4  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000], [ -1.993290000E-02,
3.800567200E-02,
            -2.755945000E-05,   7.783555100E-09,
4.020938300E-13,
             3.749622300E+04,   2.439424100E+01] ),
      NASA( [ 1000,  3000.00], [  1.022909200E+01,
9.485013800E-03,
            -9.040644500E-08,  -1.259610000E-09,
2.478146800E-13,
             3.464281200E+04,  -2.856452900E+01] )
           ),
   note = "H6W/94 "
      )

species(name = "C4H512",
   atoms = " C:4  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1388.00], [  4.569629750E-01,
3.771157280E-02,
            -2.914999550E-05,   1.191600250E-08,  -
2.021422400E-12,
             3.614272120E+04,   2.159465620E+01] ),
      NASA( [ 1388.00,  5000.00], [
1.130360730E+01,   1.140418400E-02,
            -3.980221120E-06,   6.263540610E-10,  -
3.668346170E-14,
             3.242437410E+04,  -3.639683740E+01] )
           ),
   note = "9/21/ 1 C"
      )
```

```
species(name = "N-C4H51",
   atoms = " C:4  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  2015.00], [  3.599005790E+00,
2.113165550E-02,
            -5.231125010E-06,  -1.951515610E-09,
8.073115180E-13,
             4.260208380E+04,   1.017583540E+01] ),
      NASA( [ 2015.00,  5000.00], [
8.872411660E+00,   1.407722230E-02,
            -5.185699540E-06,   8.485566410E-10,  -
5.112353880E-14,
             4.033660900E+04,  -1.992195690E+01] )
           ),
   note = "9/21/ 1"
      )

species(name = "I-C4H51",
   atoms = " C:4  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1391.00], [  1.923025680E+00,
3.109774090E-02,
            -2.146299970E-05,   8.009857820E-09,  -
1.268249020E-12,
             3.568739280E+04,   1.544842850E+01] ),
      NASA( [ 1391.00,  5000.00], [
1.016761520E+01,   1.193831210E-02,
            -4.067991280E-06,   6.299119140E-10,  -
3.647724490E-14,
             3.277330720E+04,  -2.893397440E+01] )
           ),
   note = "9/21/ 1"
      )

species(name = "C4H52",
   atoms = " C:4  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,    1000.00], [
2.485274740E+00,   2.432779420E-02,
            -8.948506020E-06,   3.222995690E-11,
4.389051490E-13,
             3.449204140E+04,   1.393534440E+01] ),
      NASA( [   1000.00,  5000.00], [
9.836567820E+00,   1.285695750E-02,
            -4.528542180E-06,   7.169697500E-10,  -
4.216658780E-14,
             3.125844820E+04,  -2.775595510E+01] )
           ),
   note = "9/21/ 1"
      )

species(name = "C4H6",
   atoms = " C:4  H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [
3.197108000E+000,  2.025591000E-002,
            6.510192000E-006, -1.658442300E-008,
6.400282000E-012,
            1.571520300E+004,  9.895660000E+000] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
8.046583000E+000,  1.648525100E-002,
           -5.522227000E-006,  8.123593000E-010, -
4.295078000E-014,
            1.370130500E+004, -1.800457000E+001] )
           ),
   transport = gas_transport(
                 geom = "nonlinear",
                 diam =     5.18,
                 well_depth =   357.00,
                 rot_relax =     1.00),
   note = "120186_Recupere de Ros"
      )

species(name = "C4H61",
   atoms = " C:4  H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,    1000], [  1.450752960E+00,
3.362582860E-02,
            -2.118375930E-05,   7.543955920E-09,  -
1.228556130E-12,
             1.826585570E+04,   1.754823710E+01] ),
      NASA( [   1000,  5000.00], [  1.028320620E+01,
1.484281720E-02,
            -5.170716700E-06,   8.125558320E-10,  -
4.753801180E-14,
             1.485552700E+04,  -3.080998230E+01] )
           ),
   note = "4/30/ 1 THERM"
      )

species(name = "C4H612",
   atoms = " C:4  H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  1.023467000E+00,
3.495919000E-02,
            -2.200905000E-05,   6.942272000E-09,  -
7.879187000E-13,
             1.811799000E+04,   1.975066000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  3000.00], [
1.781557000E+01,  -4.257502000E-03,
             1.051185000E-05,  -4.473844000E-09,
5.848138000E-13,
             1.267342000E+04,  -6.982662000E+01] )
           ),
   note = "A 8/83"
      )

species(name = "C4H62",
   atoms = " C:4  H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,    1000], [  2.011110600E+00,
2.767736200E-02,
            -1.110843900E-05,   1.893708100E-09,  -
6.158793600E-13,
             1.720238500E+04,   1.472895200E+01] ),
      NASA( [   1000,  4000.00], [  4.339632200E+00,
2.426193800E-02,
            -1.082903700E-05,   2.267090100E-09,  -
1.817606100E-13,
             1.630827300E+04,   1.686827500E+00] )
           ),
   note = "110203"
      )
```

```
species(name = "I-C4H7",
   atoms = " C:4  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [ -1.080514000E+00,
4.638686000E-02,
            -3.464697000E-05,   1.401374000E-08,  -
2.395040000E-12,
             1.375538000E+04,   2.934466000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  3000.00], [
5.521420000E+00,   2.683684000E-02,
            -1.286430000E-05,   3.088640000E-09,  -
3.030856000E-13,
             1.198044000E+04,  -4.482447000E+00] )
           ),
   note = "Burcat20008/83 "
      )

species(name = "N-C4H7",
   atoms = " C:4  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1386.00], [  2.324295860E-01,
4.235820630E-02,
            -2.939863400E-05,   1.093049270E-08,  -
1.730723880E-12,
             1.454262530E+04,   2.229284970E+01] ),
      NASA( [ 1386.00,  5000.00], [
1.207512230E+01,   1.538484790E-02,
            -5.345226380E-06,   8.385538380E-10,  -
4.900339300E-14,
             1.027920660E+04,  -4.169234780E+01] )
           ),
   note = "9/21/ 1"
      )

species(name = "C4H8",
   atoms = " C:4  H:8 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  1.181138000E+00,
3.085338000E-02,
             5.086524000E-06,  -2.465488000E-08,
1.111019200E-11,
            -1.790400000E+03,   2.106247000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
2.053584000E+00,   3.435050000E-02,
            -1.588319600E-05,   3.308966000E-09,  -
2.536104000E-13,
            -2.139723000E+03,   1.554320100E+01] )
           ),
   note = "120386"
      )

species(name = "C5H4",
   atoms = " C:5  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  200.00,  1000.00], [  9.833848200E-01,
2.142944600E-02,
             3.339007100E-05,  -6.694137900E-08,
3.056334600E-11,
             6.490517400E+04,   2.068280100E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  6000.00], [
1.010680900E+01,   1.345746600E-02,
            -4.886238300E-06,   7.946542400E-10,  -
4.782169100E-14,
             6.171473500E+04,  -3.015533200E+01] )
           ),
   note = "T 3/94 C"
      )

species(name = "L-C5H4",
   atoms = " C:5  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  200.00,  1000.00], [  8.701887000E-01,
4.149354400E-02,
            -3.540087000E-05,   1.301200800E-08,  -
6.095502900E-13,
             5.157844400E+04,   2.037888000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  6000.00], [
1.027018900E+01,   1.307316200E-02,
            -4.688936800E-06,   7.561352100E-10,  -
4.522967000E-14,
             4.910242800E+04,  -2.754539600E+01] )
           ),
   note = "CH2CCHCCHBur00 H"
      )

species(name = "C5H5",
   atoms = " C:5  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1390.00], [ -5.061235280E+00,
6.228114150E-02,
            -5.545540330E-05,   2.481659770E-08,  -
4.425356670E-12,
             2.795078290E+04,   4.347324800E+01] ),
      NASA( [ 1390.00,  5000.00], [
1.406211660E+01,   1.236754310E-02,
            -4.390999870E-06,   6.990188780E-10,  -
4.127205090E-14,
             2.183326970E+04,  -5.737569230E+01] )
           ),
   note = "9/20/ 1 C"
      )

species(name = "L-C5H5",
   atoms = " C:5  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  298.15,  1000.00], [ -2.608529900E+00,
6.523690900E-02,
            -8.219137900E-05,   6.036427000E-08,  -
1.907160700E-11,
             4.736040500E+04,   3.550492000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
1.488967500E+01,   8.216100400E-03,
            -1.517806200E-06,   1.626818400E-10,  -
8.805270800E-15,
             4.271924900E+04,  -5.338288300E+01] )
           ),
   note = "T 4/94 C"
      )

species(name = "C5H4H",
   atoms = " C:5  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1403.00], [ -3.716351760E+00,
5.578546430E-02,
            -4.855245200E-05,   2.152328400E-08,  -
3.801529570E-12,
             4.799119370E+04,   4.052801690E+01] ),
      NASA( [ 1403.00,  5000.00], [
1.235033280E+01,   1.312788940E-02,
            -4.496809430E-06,   6.989981580E-10,  -
4.059414660E-14,
             4.296023050E+04,  -4.388135020E+01] )
           ),
   note = "HR 10/00 BLYP C"
      )
```

```
species(name = "C5H6",
   atoms = " C:5  H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [ -4.782590360E+00,
6.098730330E-02,
            -5.173639310E-05,   2.251735360E-08,  -
3.926211130E-12,
             1.583828360E+04,   4.432262010E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
1.265750050E+01,   1.533012030E-02,
            -5.238213640E-06,   8.128670950E-10,  -
4.715048210E-14,
             1.030834460E+04,  -4.753860610E+01] )
           ),
   note = "HR11/99BLYP00 C"
      )

species(name = "C5H7",
   atoms = " C:5  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  200.00,  1000.00], [  8.587746520E+00,
2.238065780E-02,
            -7.985871760E-06,   1.283249220E-09,  -
7.656816990E-14,
             2.230835920E+04,  -2.288443450E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  6000.00], [
8.587746520E+00,   2.238065780E-02,
            -7.985871760E-06,   1.283249220E-09,  -
7.656816990E-14,
             2.230835920E+04,  -2.288443450E+01] )
           ),
   note = "A 9/04  C"
      )

species(name = "L-C5H7",
   atoms = " C:5  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  298.15,  1000.00], [ -5.645714700E-01,
4.811579600E-02,
            -2.313112300E-05,   0.000000000E+00,
0.000000000E+00,
             2.490457400E+04,   2.743904200E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  3000.00], [
1.894135300E+01,   8.510241100E-03,
            -1.401464300E-06,   0.000000000E+00,
0.000000000E+00,
             1.810918400E+04,  -7.840347000E+01] )
           ),
   note = "T 2/92  C"
      )

species(name = "C5H8",
   atoms = " C:5  H:8 ",
   thermo = (
      NASA( [  200.00,    1000], [  2.689814000E+00,
2.095455000E-03,
             1.130368700E-04,  -1.540807000E-07,
6.276365800E-11,
             2.313966300E+03,   1.529405600E+01] ),
      NASA( [   1000,  5000.00], [  7.724479200E+00,
2.832231600E-02,
            -1.154523600E-05,   2.154081500E-09,  -
1.505417800E-13,
            -7.826157300E+02,  -1.976969800E+01] )
           ),
   note = "T 2/90"
      )

species(name = "L-C5H8",
   atoms = " C:5  H:8 ",
   thermo = (
      NASA( [  298.15,  1000.00], [ -3.088208700E-01,
4.835589800E-02,
            -2.228475800E-05,   0.000000000E+00,
0.000000000E+00,
             7.298232900E+03,   2.682878500E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  3000.00], [
1.940311400E+01,   9.632540700E-03,
            -1.568314700E-06,   0.000000000E+00,
0.000000000E+00,
             2.063557100E+02,  -8.079871300E+01] )
           ),
   note = "T 2/92  C"
      )

species(name = "C6H",
   atoms = " C:6  H:1 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  2019.00], [  1.034698770E+01,
7.337954800E-03,
             1.559401430E-06,  -3.485270380E-09,
9.128332780E-13,
             1.157864080E+05,  -2.342065420E+01] ),
      NASA( [ 2019.00,  5000.00], [
1.278075000E+01,   6.222021750E-03,
            -2.616037530E-06,   4.630952370E-10,  -
2.934723830E-14,
             1.145216280E+05,  -3.809701120E+01] )
           ),
   note = "9/20/ 1"
      )

species(name = "C6H2",
   atoms = " C:6  H:2 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1401.00], [  4.407022730E+00,
3.699467380E-02,
            -3.980020840E-05,   2.127414090E-08,  -
4.342329310E-12,
             7.599455740E+04,   1.454246190E+00] ),
      NASA( [ 1401.00,  5000.00], [
1.344300330E+01,   7.394061090E-03,
            -2.484240860E-06,   3.808408070E-10,  -
2.189402270E-14,
             7.363977110E+04,  -4.417218420E+01] )
           ),
   note = "9/20/ 1 C"
      )

species(name = "C6H3",
   atoms = " C:6  H:3 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  5.007089000E+00,
2.692851000E-02,
            -5.919865000E-06,  -1.527233500E-08,
9.408310000E-12,
             7.713200000E+04,   2.225621000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
1.276118100E+01,   1.038557300E-02,
            -3.479192000E-06,   5.109733000E-10,  -
2.690965000E-14,
             7.477706000E+04,  -3.891745000E+01] )
           ),
   note = "20387"
      )
```

```
species(name = "C-C6H4",
   atoms = " C:6  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  3000.00], [ -3.099126800E+00,
5.403056400E-02,
            -4.083900400E-05,   1.073883700E-08,
9.807849000E-13,
             5.220571100E+04,   3.741520700E+01] ),
      NASA( [ 3000.00,  6000.00], [
1.384920900E+01,   7.880792000E-03,
             1.824383600E-06,  -2.116916600E-09,
3.745997700E-13,
             4.744634000E+04,  -5.040495300E+01] )
            ),
   note = "H6W/94  C"
      )

species(name = "L-C6H4",
   atoms = " C:6  H:4 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000], [  2.959022500E-01,
5.805331800E-02,
            -6.776675600E-05,   4.337676200E-08,  -
1.141886400E-11,
             6.000137100E+04,   2.231897000E+01] ),
      NASA( [ 1000,  3000.00], [  1.271518200E+01,
1.383966200E-02,
            -4.376544000E-06,   3.154163600E-10,
4.661902600E-14,
             5.703114800E+04,  -3.946460000E+01] )
            ),
   note = "H6W/94  C"
      )

species(name = "C6H5",
   atoms = " C:6  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  1.143556700E-01,
3.627324000E-02,
             1.158285600E-06,  -2.196964000E-08,
8.463556000E-12,
             3.836054000E+04,   2.380117000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  4000.00], [
1.577588700E+01,   9.651109000E-03,
            -9.429416000E-07,  -5.469111000E-10,
1.026521600E-13,
             3.302698000E+04,  -6.176280000E+01] )
            ),
   note = "82489 C"
      )

species(name = "N-C6H5",
   atoms = " C:6  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000], [ -6.113576900E-01,
6.508261000E-02,
            -7.826239700E-05,   5.303082800E-08,  -
1.494668300E-11,
             6.880537500E+04,   2.763546800E+01] ),
      NASA( [ 1000,  3000.00], [  1.607006800E+01,
8.189953900E-03,
             1.732516500E-06,  -2.062418500E-09,
3.629234500E-13,
             6.461686700E+04,  -5.616374200E+01] )
            ),
   note = "H6W/94  C"
      )

species(name = "I-C6H5",
   atoms = " C:6  H:5 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,    1000], [ -7.858543400E-01,
6.022182500E-02,
            -6.289026400E-05,   3.631073000E-08,  -
8.700025900E-12,
             6.494227000E+04,   2.865890500E+01] ),
      NASA( [   1000,  3000.00], [  2.250166300E+01,
-8.100997700E-03,
             1.595569500E-05,  -7.231037100E-09,
1.031042400E-12,
             5.847341000E+04,  -9.122477700E+01] )
            ),
   note = "H6W/94"
      )

species(name = "C6H6",
   atoms = " C:6  H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [ -3.138012000E+00,
4.723103000E-02,
            -2.962207000E-06,  -3.262819000E-08,
1.718691000E-11,
             8.890031000E+03,   3.657573000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
1.291074000E+01,   1.723296000E-02,
            -5.024210000E-06,   5.893497000E-10,  -
1.947521000E-14,
             3.664511000E+03,  -5.002699000E+01] )
            ),
   note = "20387 C"
      )

species(name = "L-C6H6",
   atoms = " C:6  H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000], [  5.911444100E-02,
5.572333900E-02,
            -4.348527400E-05,   1.448739100E-08,  -
5.251254100E-13,
             3.904268800E+04,   2.479679500E+01] ),
      NASA( [ 1000,  3000.00], [  1.087491800E+01,
2.329332400E-02,
            -9.449553500E-06,   1.625532900E-09,  -
8.477120000E-14,
             3.622405500E+04,  -3.032675600E+01] )
            ),
   note = "H6W/94  C"
      )

species(name = "N-C6H7",
   atoms = " C:6  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  3000], [  1.324803200E-01,
5.710336600E-02,
            -4.371264400E-05,   1.553860300E-08,  -
1.297635600E-12,
             4.773051200E+04,   2.533908100E+01] ),
      NASA( [ 3000,  6000.00], [  2.257746900E+01,  -
3.073751700E-03,
             1.422523400E-05,  -6.988084800E-09,
1.023287400E-12,
             4.122898000E+04,  -9.156861900E+01] )
            ),
   note = "H6W/94  C"
      )
```

```
species(name = "C-C6H7",
   atoms = " C:6  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  700], [ -3.032849300E+00,
5.080451800E-02,
            -6.915029200E-06,  -2.971597400E-07,
0.16296353E-10,
             0.23895383E+05,   0.38909180E+02] ),
      NASA( [ 700,  3000.00], [  1.999684100E+01,
1.118954300E-03,
             1.164975600E-05,  -6.277947100E-09,
9.493950800E-13,
             1.673005900E+04,  -8.374693300E+01] )
           ),
   note = "H6W/94  C"
      )

species(name = "I-C6H7",
   atoms = " C:6  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000], [ -1.709909400E+00,
6.248603400E-02,
            -5.429070700E-05,   2.695968200E-08,  -
5.899909000E-12,
             4.408662100E+04,   3.334477200E+01] ),
      NASA( [ 1000,  3000.00], [  2.048150600E+01,
7.943969700E-04,
             1.145076100E-05,  -6.099117700E-09,
9.175672400E-13,
             3.772842600E+04,  -8.181207300E+01] )
           ),
   note = "H6W/94  C"
      )

species(name = "C5H4CH3",
   atoms = " C:6  H:7 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1401.00], [ -5.739902420E+00,
7.764303810E-02,
            -7.102453820E-05,   3.303106340E-08,  -
6.084026570E-12,
             2.345555170E+04,   4.941679540E+01] ),
      NASA( [ 1401.00,  5000.00], [
1.624478310E+01,   1.718576950E-02,
            -5.928569100E-06,   9.257934510E-10,  -
5.393286350E-14,
             1.673164460E+04,  -6.542482380E+01] )
           ),
   note = "9/20/ 1 C"
      )

species(name = "L-C6H8",
   atoms = " C:6  H:8 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1398.00], [ -3.076376800E+00,
7.602063820E-02,
            -7.127702990E-05,   3.458568860E-08,  -
6.647347860E-12,
             1.805253400E+04,   3.698814080E+01] ),
      NASA( [ 1398.00,  5000.00], [
1.711191660E+01,   1.845633390E-02,
            -6.338547130E-06,   9.866343420E-10,  -
5.734129670E-14,
             1.198487830E+04,  -6.790724550E+01] )
           ),
   note = "9/20/ 1 C"
      )

species(name = "C6H813",
   atoms = " C:6  H:8 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1396.00], [ -5.813374760E+00,
7.222484310E-02,
            -5.521617410E-05,   2.169753240E-08,  -
3.463045550E-12,
             1.175780060E+04,   5.033989350E+01] ),
      NASA( [ 1396.00,  5000.00], [
1.536252590E+01,   2.086751120E-02,
            -7.192030480E-06,   1.122516330E-09,  -
6.537333800E-14,
             4.621182830E+03,  -6.267039130E+01] )
           ),
   note = "121494THERM C"
      )

species(name = "C6H814",
   atoms = " C:6  H:8 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1394.00], [ -5.342063410E+00,
6.969038340E-02,
            -5.163492200E-05,   1.967291520E-08,  -
3.055216990E-12,
             1.202419000E+04,   4.742261090E+01] ),
      NASA( [ 1394.00,  5000.00], [
1.508668630E+01,   2.114839610E-02,
            -7.298883570E-06,   1.140205210E-09,  -
6.644329880E-14,
             5.026327100E+03,  -6.197760930E+01] )
           ),
   note = "121494THERM"
      )

species(name = "C5H5CH3",
   atoms = " C:6  H:8 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1399.00], [ -6.052143920E+00,
7.637372630E-02,
            -6.346196900E-05,   2.725150230E-08,  -
4.725388270E-12,
             1.051430310E+04,   5.133683830E+01] ),
      NASA( [ 1399.00,  5000.00], [
1.584600570E+01,   2.009027850E-02,
            -6.934970160E-06,   1.083398400E-09,  -
6.313189080E-14,
             3.428210980E+03,  -6.444051010E+01] )
           ),
   note = "9/20/ 1"
      )

species(name = "C6H12",
   atoms = " C:6  H:12 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  1.968620300E+00,
4.765623100E-02,
             6.601537300E-06,  -3.714817300E-08,
1.692246300E-11,
            -7.711878900E+03,   2.085923000E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  4000.00], [
1.866363500E+01,   2.097145100E-02,
            -3.108280900E-06,  -6.865161800E-10,
1.602360800E-13,
            -1.359089500E+04,  -7.091586000E+01] )
           ),
   note = "T 5/83"
      )
```

```
species(name = "C-C6H12",
   atoms = " C:6  H:12 ",
   thermo = (
      NASA( [  200.00,  1000.00], [  4.040226400E+00,
-6.182799700E-03,
              1.766208000E-04,  -2.230038300E-07,
8.639338500E-11,
             -1.691980800E+04,   8.526950000E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
1.020916600E+01,   4.189417300E-02,
             -1.723404500E-05,   3.223902400E-09,  -
2.254092900E-13,
             -2.174212500E+04,  -3.899066600E+01] )
            ),
   note = "T 2/90"
      )

species(name = "-4m1pent",
   atoms = " C:6  H:12 ",
   thermo = (
      NASA( [  298.15,  1000.00], [  1.326929700E+00,
6.339064500E-02,
             -3.990876200E-05,   1.290404100E-08,  -
1.582361700E-12,
             -1.027755400E+04,   1.949583800E+01] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
1.253102900E+01,   3.461844400E-02,
             -1.322126200E-05,   2.362550100E-09,  -
1.602705300E-13,
             -1.364043300E+04,  -3.931258300E+01] )
            ),
   note = "T11/95"
      )


#-----------------
#donnees thermodynamiques des especes Si-H-C-Cl
calculees a partir des travaux de Gordon et Ge [Ge
2007 A] [Ge 2007 B]
#les especes marquees par un # n ont pas ete utilisees
dans la version finale du mecanisme car redondantes
#avec les donnees de Norinaga


species(name= "Cl",
   atoms= "Cl:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 2.516097830E+00, -5.672880070E-16,
5.685433130E-19,
                 -2.492574990E-22,  4.042284240E-26, -
2.787830700E+01,
                  4.762024220E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.516097830E+00, -8.261480520E-17,
2.144214420E-19,
                 -2.319866660E-22,  8.953599830E-26, -
7.798795930E+00,
                  4.772354240E+00])
            ),
   # note = "1"
      )


species(name= "Cl2",
   atoms= "Cl:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 3.598419270E-01,  1.059190650E-02, -
1.009060070E-05,
                  4.222617880E-09, -6.552338090E-13, -
2.614098620E+04,
                  2.282546730E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.080842000E+00,  5.291598150E-03, -
8.189835570E-06,
                  6.022035080E-09, -1.776307500E-12, -
2.707614740E+04,
                  8.054765630E+00])
            ),
   # note = "2"
      )


#species(name= "H",
   atoms= "H:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 2.516097830E+00, -5.672880070E-16,
5.685433130E-19,
                 -2.492574990E-22,  4.042284240E-26, -
1.668314330E+01,
                 -5.788127650E-01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.516097830E+00, -8.261480520E-17,
2.144214420E-19,
                 -2.319866660E-22,  8.953599830E-26, -
1.288650580E+01,
                 -5.668053450E-01])
            ),
   # note = "3"
      )


#species(name= "H2",
   atoms= "H:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.250260990E+01, -2.573808320E-02,
2.681216750E-05,
                 -1.196893760E-08,  1.965701430E-12, -
5.415398070E+04,
                 -5.059497510E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.608045210E+00, -7.499657640E-04,
2.355118590E-06,
                 -3.134068680E-09,  1.493729560E-12, -
5.172204340E+04,
                 -4.744198670E+00])
            ),
   # note = "4"
      )
```

```
species(name= "HCl",
   atoms= "Cl:1 H:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 2.294840970E+00,  2.151995840E-03, -
8.386992750E-07,
                  1.164860100E-10,  4.456580580E-25, -
5.051065330E+04,
                  9.143469750E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.967678970E+00,  4.642260790E-03, -
1.359591720E-05,
                  1.626899690E-08, -6.559194660E-12, -
5.090456210E+04,
                  4.647477940E+00])
            ),
   # note = "5"
      )

#species(name= "C2H",
   atoms= "C:2 H:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 4.792966670E+00, -1.589202000E-03,
5.268079820E-06,
                 -3.290729800E-09,  6.552338090E-13, -
1.244053680E+05,
                 -2.038753320E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 1.412795060E+00,  1.602006040E-02, -
2.948726540E-05,
                  2.783162190E-08, -9.939864950E-12, -
1.240871780E+05,
                  1.316954610E+01])
            ),
   # note = "6"
      )

#species(name= "C2H2",
   atoms= "C:2 H:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 2.569215450E+00,  1.151347730E-02, -
9.147063970E-06,
                  3.873159850E-09, -6.552338090E-13, -
1.915526110E+05,
                  7.681645780E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 1.449593920E+00,  2.361319200E-02, -
3.912266130E-05,
                  3.222233000E-08, -1.001029770E-11, -
1.918658720E+05,
                  1.100586040E+01])
            ),
   # note = "7"
      )


#species(name= "C2H3",
   atoms= "C:2 H:3",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [-5.411607230E-01,  1.885409280E-02, -
1.292121070E-05,
                  4.572075910E-09, -6.552338090E-13, -
2.074138740E+05,
                  2.678881650E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.073013450E+00,  2.590897750E-03,
1.987466270E-05,
                 -2.699241990E-08,  1.076340790E-11, -
2.083708320E+05,
                  9.190112960E+00])
            ),
   # note = "8"
      )

#species(name= "C2H3Cl",
   atoms= " C:2 Cl:1 H:3 ",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [-7.899748410E-01,  2.722244780E-02, -
2.143925020E-05,
                  8.445235760E-09, -1.310467620E-12, -
2.546016710E+05,
                  2.972141760E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 8.162026660E-01,  2.309815460E-02, -
1.561456200E-05,
                  2.459769540E-09,  1.368026800E-12, -
2.553043010E+05,
                  2.098631820E+01])
            ),
   # note = "9"
      )

#species(name= "C2H4",
   atoms= "C:2 H:4",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 3.326041700E+00,  1.090408900E-02, -
3.459634510E-06,
                  3.494580310E-10, -3.612122820E-25, -
2.641018820E+05,
                  3.990052710E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 1.555075930E+00,  1.022166820E-02,
1.030635450E-05,
                 -1.879920640E-08,  7.837260260E-12, -
2.635316710E+05,
                  1.428606870E+01])
            ),
   # note = "10"
      )


#species(name= "C2H5",
   atoms= "C:2 H:5",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 2.163844130E+00,  1.694172540E-02, -
6.919269020E-06,
                  1.048374090E-09,  3.325099350E-25, -
2.810814610E+05,
                  1.377941560E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.552239640E+00,  6.040943390E-03,
2.163747640E-05,
                 -2.915861430E-08,  1.116262950E-11, -
2.813746830E+05,
                  7.939081820E+00])
            ),
   # note = "11"
      )
```

```
species(name= "C2H5Cl",
   atoms= "C:2 Cl:1 H:5",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [-1.268432810E+00,  3.308102850E-02,
-2.343116100E-05,
                 8.678207780E-09, -1.310467620E-12, -
3.220793070E+05,
                 3.184655060E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 1.601808180E+00,  1.855621190E-02,
6.311370210E-06,
                 -1.958555590E-08,  8.866937990E-12, -
3.227295880E+05,
                 1.839281780E+01])
            ),
   # note = "12"
      )


#species(name= "C2H6e",
   atoms= " C:2 H:6 ",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 4.025756520E-01,  1.983523790E-02, -
7.548293480E-06,
                 1.048374090E-09,  3.871279930E-25, -
3.296735090E+05,
                 1.942570010E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.915979120E+00, -3.106866020E-03,
5.190708230E-05,
                 -6.024221770E-08,  2.226391640E-11, -
3.298462390E+05,
                 9.978610980E+00])
            ),
   # note = "13"
      )

#species(name= "C2H6",
   atoms= "C:2 H:6",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.409014780E+00,  1.983523790E-02, -
7.548293480E-06,
                 1.048374090E-09,  4.031618650E-25, -
3.310825240E+05,
                 1.364433420E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.611007930E+00, -2.366698690E-03,
5.222816290E-05,
                 -6.199106170E-08,  2.326292290E-11, -
3.311727550E+05,
                 5.781624360E+00])
            ),
   # note = "14"
      )

#species(name= "CH2",
   atoms= "C:1 H:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 5.190749750E+00, -3.812753530E-03,
6.840640960E-06,
                 -3.640187830E-09,  6.552338090E-13, -
8.547087760E+04,
                 -6.095511620E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.874266340E+00,  8.588376180E-04, -
2.020633760E-06,
                 5.668866380E-09, -3.147853090E-12, -
8.517304540E+04,
                 5.342259770E-01])
            ),
   # note = "15"
      )

#species(name= "CH2",
   atoms= " C:1 H:2 ",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 5.140427800E+00, -3.812753530E-03,
6.840640960E-06,
                 -3.640187830E-09,  6.552338090E-13, -
8.978179190E+04,
                 -4.873390380E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.723022900E+00,  1.191904890E-03,
7.324844260E-07,
                 -7.221677440E-10,  2.579170510E-13, -
8.956409200E+04,
                 1.989139820E+00])
            ),
   # note = "16"
      )


#species(name= "CH2C",
   atoms= "C:2 H:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 7.122953130E+00, -3.322846650E-03,
7.050315780E-06,
                 -3.756673840E-09,  6.552338090E-13, -
1.715556660E+05,
                 -1.299559570E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.519187720E+00,  1.490063330E-02, -
2.463302150E-05,
                 2.385786840E-08, -8.895086600E-12, -
1.706353720E+05,
                 9.278306530E+00])
            ),
   # note = "17"
      )

species(name= "CH2Cl",
   atoms= "C:1 Cl:1 H:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.215315190E+00,  1.373702880E-02, -
1.071962510E-05,
                 4.222617880E-09, -6.552338090E-13, -
1.344499630E+05,
                 2.108242820E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.217015520E+00,  8.334543730E-03, -
3.994984240E-06,
                 -7.863494790E-10,  1.029677740E-12, -
1.351505330E+05,
                 1.270137140E+01])
            ),
   # note = "18"
      )
```

```
species(name= "CH2Cl2",
   atoms= "C:1 Cl:2 H:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 5.419594840E+00,  7.520669650E-03, -
3.040284870E-06,
                 4.659440420E-10, -1.059778960E-25, -
1.747790400E+05,
                -8.886472270E-02]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.754816560E+00,  1.088935770E-02,
5.040706680E-06,
                -1.585212920E-08,  7.533571320E-12, -
1.739608300E+05,
                 1.664187730E+01])
            ),
   # note = "19"
      )

#species(name= "CH3",
   atoms= "C:1 H:3",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 5.271424640E+00, -1.409147910E-03,
6.001941690E-06,
                -3.523701820E-09,  6.552338090E-13, -
1.441519380E+05,
                -6.523147410E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.895462160E+00,  1.959912540E-03,
3.796851730E-06,
                -3.551419130E-09,  8.939446550E-13, -
1.438430190E+05,
                 5.851699400E-01])
            ),
   # note = "20"
      )


#species(name= "CH3CHe",
   atoms= " C:2 H:3 He:1 ",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 5.195542320E+00,  3.946213220E-03,
4.010030910E-06,
                -3.290729800E-09,  6.552338090E-13, -
2.276909110E+05,
                -3.587244660E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.090034720E+00, -4.621565200E-04,
3.444722580E-05,
                -4.422430710E-08,  1.766649200E-11, -
2.268328090E+05,
                 9.349762730E+00])
            ),
   # note = "21"
      )
```

```
species(name= "CH3Cl",
   atoms= "C:1 Cl:1 H:3",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [-4.908387660E-01,  1.885409280E-02, -
1.292121070E-05,
                 4.572075910E-09, -6.552338090E-13, -
1.835722160E+05,
                 2.639281410E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.433852180E+00,  5.652195480E-03,
1.339778470E-05,
                -2.060676550E-08,  8.482817050E-12, -
1.842910030E+05,
                 1.223470980E+01])
            ),
   # note = "22"
      )

#species(name= "CH4",
   atoms= "C:1 H:4",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [-1.823971230E+00,  1.878253710E-02,
-1.218734880E-05,
                 4.339103890E-09, -6.552338090E-13, -
1.939438510E+05,
                 2.841157220E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 4.694313200E+00, -9.842094530E-03,
3.811129810E-05,
                -3.637848680E-08,  1.186905880E-11, -
1.953291690E+05,
                -2.783979360E+00])
            ),
   # note = "23"
      )

#species(name= "HCHC",
   atoms= "C:2 H:1 H:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [-2.802853100E+00,  2.432893530E-02,
-2.081022580E-05,
                 8.445235760E-09, -1.310467620E-12, -
1.681815680E+05,
                 3.809164070E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.476005370E+00,  1.372677030E-02, -
1.994602000E-05,
                 1.861671610E-08, -7.023246480E-12, -
1.699909940E+05,
                 9.653024700E+00])
            ),
   # note = "24"
      )
```

```
species(name= "Si2Cl4",
   atoms= "Cl:4 Si:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 8.207271480E+00,  1.977333390E-02, -
1.913282720E-05,
                  8.212263740E-09, -1.310467620E-12, -
2.051748580E+05,
                 -1.284740250E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 7.922007610E+00,  3.492831220E-02, -
6.327693690E-05,
                  5.336378890E-08, -1.718639940E-11, -
2.058055020E+05,
                 -3.453394400E+00])
           ),
   # note = "25"
      )


species(name= "Si2Cl5",
   atoms= "Cl:5 Si:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.212759150E+01,  1.754978230E-02, -
1.756026610E-05,
                  7.862805710E-09, -1.310467620E-12, -
2.478823190E+05,
                 -1.849598010E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 7.600043780E+00,  4.974666930E-02, -
9.082048760E-05,
                  7.703466580E-08, -2.489144540E-11, -
2.475312440E+05,
                  3.888826580E-02])
           ),
   # note = "26"
      )


species(name= "Si2Cl6",
   atoms= "Cl:6 Si:2",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.097777480E+01,  2.814168890E-02, -
2.765086670E-05,
                  1.208542360E-08, -1.965701430E-12, -
2.995422070E+05,
                 -1.294110990E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 7.900900600E+00,  6.308469160E-02, -
1.190061990E-04,
                  1.042032310E-07, -3.459450430E-11, -
2.998547820E+05,
                 -3.513977460E+00])
           ),
   # note = "27"
      )


species(name= "SiCl2",
   atoms= "Cl:2 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [-2.538862520E+00,  2.624130280E-02,
-2.681216750E-05,
                  1.196893760E-08, -1.965701430E-12, -
9.754422550E+04,
                  4.319412440E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.653470740E+00,  1.481835700E-02, -
2.754355070E-05,
                  2.367087690E-08, -7.705045970E-12, -
9.955426190E+04,
                  9.738341770E+00])
           ),
   # note = "28"
      )


species(name= "SiCl3",
   atoms= "Cl:3 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 6.337770860E+00,  9.181427340E-03, -
9.042226560E-06,
                  3.989645860E-09, -6.552338090E-13, -
1.307720310E+05,
                  3.092590170E-01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.607730940E+00,  2.964651250E-02, -
5.776330050E-05,
                  5.222466650E-08, -1.790282800E-11, -
1.306041220E+05,
                  1.128988220E+01])
           ),
   # note = "29"
      )


species(name= "SiCl4",
   atoms= "Cl:4 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 5.187954090E+00,  1.977333390E-02, -
1.913282720E-05,
                  8.212263740E-09, -1.310467620E-12, -
1.831951350E+05,
                  6.267543560E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 5.483533480E+00,  2.994318570E-02, -
4.975793880E-05,
                  3.860291350E-08, -1.154023890E-11, -
1.838363510E+05,
                  1.784909830E+00])
           ),
   # note = "30"
      )
```

```
species(name= "SiH2Cl",
   atoms= "Cl:1 H:2 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.628274740E+00,  1.489589820E-02, -
1.176799920E-05,
                  4.455589900E-09, -6.552338090E-13, -
1.133801140E+05,
                  1.852601180E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 1.186444150E+00,  2.358659640E-02, -
3.654661690E-05,
                  2.987452380E-08, -9.546214810E-12, -
1.136353580E+05,
                  1.903912820E+01])
            ),
   # note = "31"
      )


species(name= "SiH2Cl2",
   atoms= "Cl:2 H:2 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 8.099039330E+00,  2.534735590E-03,
2.856819410E-06,
                 -2.824785750E-09,  6.552338090E-13, -
1.684135550E+05,
                 -1.304301200E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 1.150531450E+00,  3.224596400E-02, -
4.588416800E-05,
                  3.354337290E-08, -9.733260130E-12, -
1.671312750E+05,
                  2.007168750E+01])
            ),
   # note = "32"
      )


species(name= "SiH3Cl",
   atoms= "Cl:1 H:3 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [-1.162197570E+00,  2.622932140E-02,
-2.164892500E-05,
                  8.561721770E-09, -1.310467620E-12, -
1.578207270E+05,
                  3.040922140E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 1.914648490E-03,  3.038636960E-02, -
4.135100470E-05,
                  3.131846350E-08, -9.687488240E-12, -
1.585750100E+05,
                  2.255062940E+01])
            ),
   # note = "33"
      )


species(name= "SiHCl",
   atoms= "Cl:1 H:1 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 4.911582710E+00,  2.151995840E-03, -
8.386992750E-07,
                  1.164860100E-10,  4.902442280E-25, -
8.569150330E+04,
                  1.337312540E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 1.678057980E+00,  1.943402220E-02, -
3.856342350E-05,
                  3.759206750E-08, -1.380015770E-11, -
8.517727300E+04,
                  1.620117860E+01])
            ),
   # note = "34"
      )


species(name= "SiHCl2",
   atoms= "Cl:2 H:1 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.184083620E+01, -1.102223910E-02,
1.431030640E-05,
                 -7.280375650E-09,  1.310467620E-12, -
1.242395020E+05,
                 -3.021401330E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.417136750E+00,  2.428212630E-02, -
3.906897790E-05,
                  3.174119360E-08, -1.021288260E-11, -
1.221410110E+05,
                  1.612273340E+01])
            ),
   # note = "35"
      )


species(name= "SiHCl3",
   atoms= "Cl:3 H:1 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 3.054462880E+00,  2.192532970E-02, -
1.997152650E-05,
                  8.328749750E-09, -1.310467620E-12, -
1.753017230E+05,
                  1.548340260E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.391447590E+00,  3.761035020E-02, -
6.457849050E-05,
                  5.402684580E-08, -1.742320550E-11, -
1.758048840E+05,
                  1.546449640E+01])
            ),
   # note = "36"
      )
```

```
species(name= "CH2SiCl2",
   atoms= "C:1 Cl:2 H:2 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 4.036140420E+00,  2.210538380E-02, -
1.923766460E-05,
                  8.095777730E-09, -1.310467620E-12, -
2.296842570E+05,
                  9.562630090E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 8.740889470E-01,  4.867187970E-02, -
8.312280220E-05,
                  6.944539850E-08, -2.218099280E-11, -
2.297401270E+05,
                  2.144874370E+01])
            ),
   # note = "37"
      )

species(name= "CH2SiCl3",
   atoms= "C:1 Cl:3 H:2 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.830201570E+01, -1.002911270E-02,
1.451998120E-05,
                 -7.396861660E-09,  1.310467620E-12, -
2.727345300E+05,
                 -5.807372630E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 4.439063300E+00,  4.443671900E-02, -
7.195892260E-05,
                  5.781859180E-08, -1.802856180E-11, -
2.697369270E+05,
                  9.460012430E+00])
            ),
   # note = "38"
      )

species(name= "CH2SiHCl",
   atoms= "C:1 Cl:1 H:3 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.097777480E+01, -1.170850810E-03,
6.211616510E-06,
                 -3.640187830E-09,  6.552338090E-13, -
2.251499930E+05,
                 -2.919597550E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 1.300417870E+00,  3.377093610E-02, -
4.239856540E-05,
                  2.643017110E-08, -6.069572930E-12, -
2.230402840E+05,
                  1.860862920E+01])
            ),
   # note = "39"
      )

species(name= "CH2SiHCl2",
   atoms= "C:1 Cl:2 H:3 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 3.512153060E+00,  2.729400350E-02, -
2.217311210E-05,
                  8.678207780E-09, -1.310467620E-12, -
2.012402720E+04,
                  1.481890070E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.341079870E+00,  4.404766080E-02, -
6.410739910E-05,
                  4.721308160E-08, -1.349204100E-11, -
5.443167770E+03,
                  1.594979860E+01])
            ),
   # note = "40"
      )


species(name= "CH3SiCl",
   atoms= "C:1 Cl:1 H:3 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 4.033344750E+00,  1.637893150E-02, -
1.134864960E-05,
                  4.222617880E-09, -6.552338090E-13, -
2.287443440E+05,
                  8.714459340E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.370905210E+00,  2.125691230E-02, -
2.175312810E-05,
                  1.342889900E-08, -3.672777420E-12, -
2.288647430E+05,
                  1.120733680E+01])
            ),
   # note = "41"
      )

species(name= "CH3SiCl2",
   atoms= "C:1 Cl:2 H:3 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.508141050E+01, -7.387209970E-03,
1.389095670E-05,
                 -7.396861660E-09,  1.310467620E-12, -
2.687416100E+05,
                 -4.561576420E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.033805720E+00,  3.532530360E-02, -
4.694156020E-05,
                  3.396570730E-08, -9.884093830E-12, -
2.659659870E+05,
                  1.425031700E+01])
            ),
   # note = "42"
      )

#species(name= "CH3SiCl2Cl",
   atoms= "C:1 Cl:3 H:3 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 8.975280390E+00,  1.804102050E-02, -
1.239702370E-05,
                  4.455589900E-09, -6.552338090E-13, -
2.651671170E+05,
                 -9.932936560E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 5.395393740E+00,  3.722253670E-02, -
5.140763590E-05,
                  3.999312210E-08, -1.278558060E-11, -
2.647142670E+05,
                  6.202845850E+00])
            ),
   # note = "43"
      )
```

```
species(name= "CH3SiCl3",
   atoms= "C:1 Cl:3 H:3 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 8.516791450E+00,  1.885409280E-02, -
1.292121070E-05,
                 4.572075910E-09, -6.552338090E-13, -
3.212307780E+05,
                -1.162048470E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.865183850E+00,  4.367819950E-02, -
6.160827380E-05,
                 4.637339680E-08, -1.394099220E-11, -
3.205926590E+05,
                 9.322211280E+00])
            ),
   # note = "44"
      )

species(name= "CH3SiH2Cl",
   atoms= "C:1 Cl:1 H:5 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 4.300131000E+00,  2.315808450E-02, -
1.459860930E-05,
                 4.805047930E-09, -6.552338090E-13, -
3.022988320E+05,
                 4.846024590E+00]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 4.747573550E-01,  4.025568390E-02, -
4.453658540E-05,
                 2.830182480E-08, -7.486859340E-12, -
3.017204140E+05,
                 2.290836930E+01])
            ),
   # note = "45"
      )

species(name= "CH3SiHCl",
   atoms= "C:1 Cl:1 H:4 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 6.632114360E+00,  1.263773370E-02, -
5.241870470E-06,
                 8.154020730E-10, -3.728947160E-25, -
1.944625340E+04,
                -6.213561910E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.154621860E+00,  2.922075000E-02, -
2.856831820E-05,
                 1.523107840E-08, -3.193154930E-12, -
4.549701170E+03,
                -2.692774350E+01])
            ),
   # note = "46"
      )

species(name= "CH3SiHCl2",
   atoms= "C:1 Cl:2 H:4 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.770574050E+01, -1.170318310E-02,
2.073159770E-05,
                -1.103704950E-08,  1.965701430E-12, -
3.150032330E+05,
                -6.071362720E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.205110960E+00,  3.332868670E-02, -
2.939495310E-05,
                 1.112904840E-08, -6.048862830E-13, -
3.114385240E+05,
                 1.267213360E+01])
            ),
   # note = "47"
      )


species(name= "CHSiCl",
   atoms= "C:1 Cl:1 H:1 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 3.057258550E+00,  1.299551210E-02, -
1.092929990E-05,
                 4.339103890E-09, -6.552338090E-13, -
1.144729020E+04,
                -3.338527910E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 2.513328550E+00,  2.046106430E-02, -
2.756078220E-05,
                 1.733855780E-08, -3.945826160E-12, -
3.297602780E+03,
                -2.419552230E+01])
            ),
   # note = "48"
      )

#species(name= "1CHSiCl3",
   atoms= "C:1 Cl:3 H:1 Si:1",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.495320930E+01, -4.064363310E-03,
6.840640960E-06,
                -3.640187830E-09,  6.552338090E-13, -
2.109920760E+05,
                -4.302809560E+01]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 4.377372620E+00,  3.716685610E-02, -
5.689420940E-05,
                 4.215393680E-08, -1.205962290E-11, -
2.087034630E+05,
                 8.487293910E+00])
            ),
   # note = "49"
      )

species(name= "3CHSiCl3",
   atoms= " C:1 Cl:3 H:1 Si:1 ",
   thermo = (
      NASA( [ 298.15, 1000.00 ],
                [ 1.812069690E+01, -1.243271830E-02,
1.535868050E-05,
                -7.513347670E-09,  1.310467620E-12, -
2.299214350E+04,
                -1.239684790E+02]),
      NASA( [ 1000.00, 2000.00 ],
                [ 3.946869160E+00,  4.791367050E-02, -
8.886336860E-05,
                 7.715756260E-08, -2.530975640E-11, -
5.899446490E+03,
                -4.207424150E+01])
            ),
   # note = "50"
      )
```

```
#-----------------
##donnees thermodynamiques complémentaires issues
de la base de données Nasa glenn shock [NASA]



species(name = "Si",
   atoms = " Si:1 ",
   thermo = (
      NASA( [  200.00,  1000.00], [  3.764761500E+00,
-7.120709850E-03,
            1.573183010E-05,  -1.538249690E-08,
5.531949330E-12,
            5.320507820E+04,   3.021687720E-01] ),
      NASA( [ 1000.00,  6000.00], [
2.580611570E+00,  -2.060446540E-04,
            1.930516770E-07,  -4.564851070E-11,
3.364117160E-15,
            5.338299330E+04,   5.606574230E+00] )
         )
   # note = "J 3/83 Nasa glenn shock"
      )

species(name = "SiCl",
   atoms = " Si:1  Cl:1 ",
   thermo = (
      NASA( [  300.00,  1000.00], [  3.739653300E+00,
3.116471600E-03,
           -5.247438300E-06,   4.201254300E-09,  -
1.288722200E-12,
            2.263826100E+04,   6.567349510E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
4.398289400E+00,   1.674078700E-04,
           -5.360624700E-08,   9.573154900E-12,  -
4.453089200E-16,
            2.251314500E+04,   3.444958210E+00] )
         )
   # note = "J12/76 Nasa glenn shock"
      )

species(name = "SiH2",
   atoms = " Si:1  H:2 ",
   thermo = (
      NASA( [  298.15,  1000.00], [  5.310785300E+00,
-1.446994500E-02,
            5.142714600E-05,  -5.473347400E-08,
1.928828600E-11,
            2.821339400E+04,  -2.822418620E+00] ),
      NASA( [ 1000.00,  5000.00], [
5.859385500E+00,   1.638256500E-03,
           -8.439625200E-07,   1.832333000E-10,  -
1.411436500E-14,
            2.716569900E+04,  -1.006463100E+01] )
         )
   # note = "TPIS79 Nasa glenn shock"
      )

#-----------------
##donnees thermodynamiques manquantes

species(name = "Cl2HSiSiHCl2",
   atoms = " Cl:4  H:2 Si:2  ")

species(name = "Si2HCl5",
   atoms = " Cl:5  H:1 Si:2  ")

species(name = "Cl3SiSiClH2",
   atoms = " Cl:4  H:2 Si:2  ")

species(name = "Si3Cl6",
   atoms = " Cl:6 Si:3  ")

species(name = "Si3Cl6t",
   atoms = " Cl:6 Si:3  ")

species(name = "Si3Cl6c",
   atoms = " Cl:6 Si:3  ")

species(name = "Si4Cl8",
   atoms = " Cl:8 Si:4  ")

species(name = "Si4Cl8c",
   atoms = " Cl:8 Si:4  ")

species(name = "Si4Cl8s",
   atoms = " Cl:8 Si:4  ")

species(name = "Si4Cl8t",
   atoms = " Cl:8 Si:4  ")

species(name = "Si5Cl10",
   atoms = " Cl:10 Si:5  ")

species(name = "Si6Cl12",
   atoms = " Cl:12 Si:6  ")

species(name = "Si5Cl10c",
   atoms = " Cl:10 Si:5  ")

species(name = "SiCl3SiClSiCl2",
   atoms = " Cl:6 Si:3  ")

species(name = "SiCl3SiClSi2Cl4",
   atoms = " Cl:8 Si:4  ")

species(name = "(Si3Cl5)cSiCl3",
   atoms = " Cl:8 Si:4  ")



#-----------------------------------------------------------------
---------------
#  Reaction data
#-----------------------------------------------------------------
---------------


### Partie hydrocarbure (espèces jusqu'à C6)
mécanisme tiré de Norinaga et al. [Norinaga 2007] à
l'exception de la réaction 101 reprise de Tsang [Tsang
1988]

#  Reaction 1
# Miller&Melius1992
falloff_reaction( "H + H (+ M) <=> H2 (+ M)",
      kf = [1.00000E+18, -1, 0],
      kf0   = [0.00000E+00, 0, 0])

#  Reaction 2
# Miller&Melius1992
reaction(  "H2 + H + H <=> H2 + H2",
[9.20000E+16, -0.6, 0])
```

```
#  Reaction 3
# 2.0000E+00 C1 REACTIONS
# Miller&Melius1992
reaction(  "CH + H <=> C + H2",  [1.50000E+14, 0,
0])

#  Reaction 4
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH + H2 <=> 3CH2 + H",  [1.10700E+08,
1.79, 6.99])

#  Reaction 5
# Richter&Howard2002
reaction(  "CH + H2 <=> CH3",  [3.19000E+25, -4.99,
11.34])

#  Reaction 6
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "3CH2 + H (+ M) <=> CH3 (+ M)",
        kf = [2.50000E+16, -0.8, 0],
        kf0   = [3.20000E+27, -3.14, 5.15],
        falloff = Troe(A = 0.68, T3 = 78, T1 = 1995, T2
= 5590))

#  Reaction 7
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "3CH2 + H2 <=> CH3 + H",
[5.00000E+05, 2, 30.25])

#  Reaction 8
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "3CH2 + C <=> C2H + H",  [5.00000E+13,
0, 0])

#  Reaction 9
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "3CH2 + CH <=> C2H2 + H",
[4.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 10
# Westmoreland1986
reaction(  "3CH2 + CH <=> C2H + H + H",
[5.49000E+22, -2.41, 48.2])

#  Reaction 11
# Westmoreland1986
reaction(  "3CH2 + CH <=> C2H3",  [3.09000E+14, -
1.98, 2.59])

#  Reaction 12
# Westmoreland1986
reaction(  "3CH2 + 3CH2 <=> C2H3 + H",
[7.12000E+21, -3.9, 10.29])

#  Reaction 13
# Westmoreland1986
reaction(  "3CH2 + 3CH2 <=> C2H4",  [1.11000E+20,
-3.43, 8.66])

#  Reaction 14
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "3CH2 + 3CH2 <=> C2H2 + H2",
[3.20000E+13, 0, 0])

#  Reaction 15
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH2 + H <=> CH + H2",  [3.00000E+13,
0, 0])

#  Reaction 16
# Miller&Melius1992
reaction(  "CH2 + H <=> 3CH2 + H",  [2.00000E+14,
0, 0])

#  Reaction 17
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH2 + H2 <=> CH3 + H",  [7.00000E+13,
0, 0])

#  Reaction 18
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "CH2 + CH2 <=> C2H2 + H2",
[3.01000E+13, 0, 0])

#  Reaction 19
# Frank&Just1984
reaction(  "CH2 + CH2 <=> C2H3 + H",
[2.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 20
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "CH3 + H (+ M) <=> CH4 (+ M)",
        kf = [1.27000E+16, -0.63, 1.6],
        kf0   = [2.47700E+33, -4.76, 10.21],
        falloff = Troe(A = 0.783, T3 = 74, T1 = 2941, T2
= 6964))

#  Reaction 21
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH3 + C <=> C2H2 + H",  [5.00000E+13,
0, 0])

#  Reaction 22
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH3 + CH <=> C2H3 + H",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 23
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH3 + 3CH2 <=> C2H4 + H",
[4.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 24
# Westmoreland1986
reaction(  "CH3 + 3CH2 <=> C2H5",  [2.53000E+20,
-3.49, 8.49])

#  Reaction 25
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH3 + CH2 <=> C2H4 + H",
[1.20000E+13, 0, -2.38])

#  Reaction 26
# Westmoreland1986
reaction(  "CH3 + CH2 <=> C2H5",  [1.11100E+19, -
3.2, 7.45])

#  Reaction 27
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "CH3 + CH3 (+ M) <=> C2H6 (+
M)",
        kf = [2.12000E+16, -0.97, 2.59],
        kf0   = [1.77000E+50, -9.67, 26.03],
```

```
        falloff = Troe(A = 0.5325, T3 = 151, T1 = 1038,
T2 = 4970))

#  Reaction 28
# Warnatz1984
reaction(  "CH3 + CH3 <=> C2H4 + H2",
[1.00000E+16, 0, 134.02])

#  Reaction 29
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH3 + CH3 <=> C2H5 + H",
[4.99000E+12, 0.1, 44.35])

#  Reaction 30
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH4 + H <=> CH3 + H2",  [6.60000E+08,
1.62, 45.36])

#  Reaction 31
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH4 + CH <=> C2H4 + H",
[6.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 32
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH4 + 3CH2 <=> CH3 + CH3",
[2.46000E+06, 2, 34.6])

#  Reaction 33
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "CH4 + CH2 <=> CH3 + CH3",
[1.60000E+13, 0, -2.38])

#  Reaction 34
# Tabayashi&Bauer1979
reaction(  "CH4 + CH3 <=> C2H6 + H",
[8.00000E+13, 0, 167.37])

#  Reaction 35
# Tabayashi&Bauer1979
reaction(  "CH4 + CH3 <=> C2H5 + H2",
[1.00000E+13, 0, 96.24])

#  Reaction 36
# Miller&Melius1992
reaction(  "C2 + H2 <=> C2H + H",  [4.00000E+05,
2.4, 4.18])

#  Reaction 37
# Colket1986
#falloff_reaction( "C2H (+ M) <=> C2 + H (+ M)",
#        kf = [4.68000E+16, 0, 518.84],
#        kf0   = [0.00000E+00, 0, 0])

#  Reaction 38
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C2H + H (+ M) <=> C2H2 (+ M)",
        kf = [1.00000E+17, -1, 0],
        kf0   = [3.75000E+33, -4.8, 7.95],
        falloff = Troe(A = 0.6464, T3 = 132, T1 = 1315,
T2 = 5566))

#  Reaction 39
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H + H2 <=> C2H2 + H",
[4.90000E+05, 2.5, 2.34])

#  Reaction 40
# Tsang1986
reaction(  "C2H + CH2 <=> CH + C2H2",
[1.81000E+13, 0, 0])

#  Reaction 41
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "C2H + 3CH2 <=> CH + C2H2",
[1.81000E+13, 0, 0])

#  Reaction 42
# Tsang1986
reaction(  "C2H + CH3 <=> C3H3 + H",
[2.41000E+13, 0, 0])

#  Reaction 43
# Richter&Howard2002
reaction(  "C2H + CH3 <=> PC3H4",  [8.07000E+49,
-11.305, 183.27])

#  Reaction 44
# Tsang1986
reaction(  "C2H + CH4 <=> C2H2 + CH3",
[1.81000E+12, 0, 2.09])

#  Reaction 45
# Fournet1999
reaction(  "C2H + C2H <=> C4H2",  [1.80000E+13, 0,
0])

#  Reaction 46
# Tsang1986
reaction(  "C2H + C2H <=> C2H2 + C2",
[1.81000E+12, 0, 0])

#  Reaction 47
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C2H2 + H (+ M) <=> C2H3 (+ M)",
        kf = [5.60000E+12, 0, 10.04],
        kf0   = [3.80000E+40, -7.27, 30.21],
        falloff = Troe(A = 0.7507, T3 = 98.5, T1 = 1302,
T2 = 4167))

#  Reaction 48
# Richter&Howard2002
reaction(  "C2H2 + H2 <=> C2H4",  [1.41000E+41, -
9.06, 213.95])

#  Reaction 49
# Warnatz1983
reaction(  "C2H2 + CH <=> C3H2 + H",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 50
# Bhland1986
reaction(  "C2H2 + 3CH2 <=> C3H3 + H",
[1.20000E+13, 0, 27.7])

#  Reaction 51
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H2 + CH2 <=> C3H3 + H",
[2.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 52
# Miller&Melius1992
reaction(  "C2H2 + CH2 <=> 3CH2 + C2H2",
[4.00000E+13, 0, 0])
```

```
#  Reaction 53
# Richter&Howard2002
reaction(  "C2H2 + CH2 <=> CYC3H4",
[1.66000E+38, -8.65, 25.48])

#  Reaction 54
# Richter&Howard2002
reaction(  "C2H2 + CH2 <=> AC3H4",
[7.46000E+39, -8.78, 26.57])

#  Reaction 55
# Richter&Howard2002
reaction(  "C2H2 + CH2 <=> PC3H4",  [2.62000E+40,
-8.86, 26.82])

#  Reaction 56
# Dean&Westmoreland1987
reaction(  "C2H2 + CH3 <=> AC3H4 + H",
[2.87000E+21, -2.74, 103.77])

#  Reaction 57
# Dean&Westmoreland1987
reaction(  "C2H2 + CH3 <=> PC3H4 + H",
[1.00000E+13, -0.53, 56.07])

#  Reaction 58
# Diau1994
reaction(  "C2H2 + CH3 <=> AC3H5",
[1.40000E+04, 2.21, 69.04])

#  Reaction 59
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H2 + C2H <=> C4H2 + H",
[9.60000E+13, 0, 0])

#  Reaction 60
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H2 + C2H <=> N-C4H3",
[1.30000E+30, -6.12, 10.5])

#  Reaction 61
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H2 + C2H <=> I-C4H3",
[1.60000E+34, -7.28, 20.21])

#  Reaction 62
# Fournet1999
reaction(  "C2H2 + C2H2 <=> C4H2 + H2",
[1.50000E+13, 0, 178.67])

#  Reaction 63
# Duran1989
reaction(  "C2H2 + C2H2 <=> C4H4",  [5.50000E+12,
0, 154.65])

#  Reaction 64
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C2H3 + H (+ M) <=> C2H4 (+ M)",
        kf = [6.08000E+12, 0.27, 1.17],
        kf0   = [1.40000E+30, -3.86, 13.89],
        falloff = Troe(A = 0.782, T3 = 207.5, T1 = 2663,
T2 = 6095))

#  Reaction 65
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H3 + H <=> C2H2 + H2",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 66
# Miller&Melius1992
reaction(  "C2H3 + CH <=> 3CH2 + C2H2",
[5.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 67
# Tsang1986
reaction(  "C2H3 + CH2 <=> CH3 + C2H2",
[1.81000E+13, 0, 0])

#  Reaction 68
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "C2H3 + 3CH2 <=> C2H2 + CH3",
[1.81000E+13, 0, 0])

#  Reaction 69
# Miller&Melius1992
reaction(  "C2H3 + 3CH2 <=> AC3H4 + H",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 70
# Fahr1999
reaction(  "C2H3 + CH3 <=> AC3H5 + H",
[7.20000E+13, 0, 0])

#  Reaction 71
# Tsang1986
reaction(  "C2H3 + CH3 <=> C2H2 + CH4",
[3.92000E+11, 0, 0])

#  Reaction 72
# Tsang1986
reaction(  "C2H3 + CH3 <=> C3H6",  [2.50000E+13,
0, 0])

#  Reaction 73
# Miller&Melius1992
reaction(  "C2H3 + C2H <=> C2H2 + C2H2",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 74
# Richter&Howard2002
reaction(  "C2H3 + C2H <=> C4H4",  [2.12000E+60,
-13.45, 115.27])

#  Reaction 75
# Tsang1986
reaction(  "C2H3 + C2H <=> N-C4H3 + H",
[1.80000E+13, 0, 0])

#  Reaction 76
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "C2H3 + C2H2 <=> C4H4 + H",
[4.60000E+16, -1.25, 35.15])

#  Reaction 77
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "C2H3 + C2H2 <=> N-C4H5",
[2.40000E+31, -6.95, 23.43])

#  Reaction 78
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "C2H3 + C2H2 <=> I-C4H5",
[1.00000E+37, -8.77, 41.01])
```

```
#  Reaction 79
# Fahr1991
reaction(  "C2H3 + C2H3 <=> C2H2 + C2H4",
[1.44000E+13, 0, 0])

#  Reaction 80
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H3 + C2H3 <=> C4H6",  [1.50000E+52,
-11.97, 67.37])

#  Reaction 81
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H3 + C2H3 <=> I-C4H5 + H",
[7.20000E+28, -4.49, 59.83])

#  Reaction 82
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H3 + C2H3 <=> N-C4H5 + H",
[4.60000E+24, -3.38, 61.51])

#  Reaction 83
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C2H4 (+ M) <=> C2H2 + H2 (+
M)",
        kf = [8.00000E+12, 0.44, 371.43],
        kf0   = [7.00000E+50, -9.31, 417.83],
        falloff = Troe(A = 0.7345, T3 = 180, T1 = 1035,
T2 = 5417))

#  Reaction 84
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C2H4 + H (+ M) <=> C2H5 (+ M)",
        kf = [1.08000E+12, 0.454, 7.62],
        kf0   = [1.20000E+42, -7.62, 29.16],
        falloff = Troe(A = 0.9753, T3 = 210, T1 = 987,
T2 = 4374))

#  Reaction 85
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H4 + H <=> C2H3 + H2",
[1.33000E+06, 2.53, 51.21])

#  Reaction 86
# Richter&Howard2002
reaction(  "C2H4 + CH <=> AC3H4 + H",
[1.75000E+15, -0.38, 0.42])

#  Reaction 87
# Richter&Howard2002
reaction(  "C2H4 + CH <=> AC3H5",  [1.67000E+34,
-7.6, 15.44])

#  Reaction 88
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "C2H4 + CH2 <=> C3H6",  [9.03000E+13,
0, 0])

#  Reaction 89
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "C2H4 + 3CH2 <=> AC3H5 + H",
[3.19000E+12, 0, 22.11])

#  Reaction 90
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H4 + CH3 <=> C2H3 + CH4",
[2.27000E+05, 2, 38.49])

#  Reaction 91
# Tsang1986
reaction(  "C2H4 + C2H <=> C4H4 + H",
[1.20000E+13, 0, 0])

#  Reaction 92
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H4 + C2H3 <=> C4H6 + H",
[7.40000E+14, -0.66, 35.23])

#  Reaction 93
# Richter&Howard2002
reaction(  "C2H4 + C2H3 <=> I-C4H7",
[2.11000E+22, -4.7, 4.98])

#  Reaction 94
# Tsang1986
reaction(  "C2H4 + C2H4 <=> C2H3 + C2H5",
[4.82000E+14, 0, 299.33])

#  Reaction 95
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C2H5 + H (+ M) <=> C2H6 (+ M)",
        kf = [5.21000E+17, -0.99, 6.61],
        kf0   = [1.99000E+41, -7.08, 27.97],
        falloff = Troe(A = 0.8422, T3 = 125, T1 = 2219,
T2 = 6882))

#  Reaction 96
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H5 + H <=> C2H4 + H2",
[2.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 97
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "C2H5 + CH2 <=> C2H4 + CH3",
[9.03000E+12, 0, 0])

#  Reaction 98
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "C2H5 + CH2 <=> C3H6 + H",
[9.03000E+12, 0, 0])

#  Reaction 99
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "C2H5 + 3CH2 <=> C2H4 + CH3",
[1.81000E+13, 0, 0])

#  Reaction 100
# Tsang1986
reaction(  "C2H5 + CH3 <=> C2H4 + CH4",
[1.95000E+13, -0.5, 0])


#  Reaction 101 remplace par tsang avec dependance
en pression
# Baulch1994
#reaction(  "C2H5 + CH3 <=> C3H8",  [3.37000E+13,
0, 0])

#  101 Tsang 88 repris mecanisme stanford
combustion
falloff_reaction( "C2H5 + CH3 (+ M) <=> C3H8 (+
M)",
        kf = [4.90E+014, -0.5, 0],
        kf0   = [6.80E+061, -13.42, 25.1],
```

```
        falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 =
1433.9, T2 = 5328.8))

#  Reaction 102
# Tsang1986
reaction(  "C2H5 + C2H <=> C3H3 + CH3",
[1.81000E+13, 0, 0])

#  Reaction 103
# Tsang1986
reaction(  "C2H5 + C2H <=> C2H4 + C2H2",
[1.81000E+12, 0, 0])

#  Reaction 104
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "C2H5 + C2H3 <=> C2H6 + C2H2",
[4.82000E+11, 0, 0])

#  Reaction 105
# Tsang1986
reaction(  "C2H5 + C2H3 <=> C4H8",  [1.50000E+13,
0, 0])

#  Reaction 106
# Zhang&Mckinnon1995
reaction(  "C2H5 + C2H5 <=> C2H6 + C2H4",
[1.39000E+12, 0, 0])

#  Reaction 107
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H6 + H <=> C2H5 + H2",
[1.15000E+08, 1.9, 31.51])

#  Reaction 108
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H6 + CH2 <=> C2H5 + CH3",
[4.00000E+13, 0, -2.3])

#  Reaction 109
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C2H6 + CH3 <=> C2H5 + CH4",
[6.14000E+06, 1.74, 43.72])

#  Reaction 110
# Tsang1986
reaction(  "C2H6 + C2H <=> C2H5 + C2H2",
[3.60000E+12, 0, 0])

#  Reaction 111
# Hidaka1985
reaction(  "C2H6 + C2H3 <=> C2H5 + C2H4",
[1.50000E+13, 0, 41.8])

#  Reaction 112
# 4.0000E+00 C3 REACTIONS
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C3H2 + CH <=> C4H2 + H",
[5.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 113
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C3H2 + 3CH2 <=> N-C4H3 + H",
[5.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 114
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C3H2 + CH3 <=> C4H4 + H",
[5.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 115
# Kern1991
reaction(  "C3H2 + C3H2 <=> C4H2 + C2H2",
[2.00000E+13, 0, 355.66])

#  Reaction 116
# Kern1991
reaction(  "C3H2 + C3H2 <=> C6H2 + H2",
[2.00000E+13, 0, 355.66])

#  Reaction 117
# Scherer2000
reaction(  "C3H3 <=> C3H2 + H",  [5.20000E+12, 0,
328.24])

#  Reaction 118
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C3H3 + H (+ M) <=> AC3H4 (+
M)",
        kf = [3.00000E+13, 0, 0],
        kf0   = [1.40000E+31, -5, -25.11],
        falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 2000, T1 = 10, T2 =
10000))

#  Reaction 119
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C3H3 + H (+ M) <=> PC3H4 (+
M)",
        kf = [3.00000E+13, 0, 0],
        kf0   = [1.40000E+31, -5, -25.11],
        falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 2000, T1 = 10, T2 =
10000))

#  Reaction 120
# Miller&Melius1992
reaction(  "C3H3 + H <=> C3H2 + H2",
[5.00000E+13, 0, 4.18])

#  Reaction 121
# Miller&Melius1992
reaction(  "C3H3 + CH <=> N-C4H3 + H",
[7.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 122
# Miller&Melius1992
reaction(  "C3H3 + CH <=> I-C4H3 + H",
[7.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 123
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C3H3 + 3CH2 <=> C4H4 + H",
[2.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 124
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C3H3 + CH3 (+ M) <=> C4H612 (+
M)",
        kf = [1.50000E+13, 0, 0],
        kf0   = [2.60000E+58, -11.94, 40.88],
        falloff = Troe(A = 0.175, T3 = 1340, T1 =
60000, T2 = 9769))

#  Reaction 125
# Marinov1996
```

```
reaction(  "C3H3 + C2H3 <=> C5H5 + H",
[9.63000E+40, -7.8, 120.59])

#  Reaction 126
# Marinov1996
reaction(  "C3H3 + C3H3 <=> C6H5 + H",
[3.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 127
# Hidaka1989
reaction(  "AC3H4 <=> PC3H4",  [2.50000E+12, 0,
246.87])

#  Reaction 128
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "AC3H4 + H <=> C3H3 + H2",
[1.15000E+08, 1.9, 31.51])

#  Reaction 129
# Hidaka1992
reaction(  "AC3H4 + CH3 <=> C3H3 + CH4",
[1.00000E+12, 0, 33.47])

#  Reaction 130
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "AC3H4 + C2H <=> C2H2 + C3H3",
[1.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 131
# Hidaka1989
reaction(  "AC3H4 + C3H3 <=> C6H6 + H",
[1.40000E+12, 0, 41.84])

#  Reaction 132
# Dagaut1990
reaction(  "AC3H4 + AC3H4 <=> AC3H5 + C3H3",
[5.00000E+14, 0, 270.9])

#  Reaction 133
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "PC3H4 + H <=> C3H3 + H2",
[1.15000E+08, 1.9, 31.51])

#  Reaction 134
# Wagner1972
falloff_reaction( "PC3H4 + H (+ M) <=> TC3H5 (+
M)",
        kf = [6.50000E+12, 0, 8.37],
        kf0   = [8.45000E+39, -7.27, 27.52],
        falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 1e+30, T1 = 1e+30))

#  Reaction 135
# Marinov1996
# Hidaka1992
reaction(  "PC3H4 + CH3 <=> C3H3 + CH4",
[1.00000E+12, 0, 33.47])

#  Reaction 136
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "PC3H4 + C2H <=> C2H2 + C3H3",
[1.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 137
# Ziegler2005
reaction(  "PC3H4 + C2H3 <=> C3H3 + C2H4",
[2.20000E+00, 3.5, 19.6])

#  Reaction 138
# Ziegler2005
reaction(  "PC3H4 + C2H5 <=> C3H3 + C2H6",
[2.20000E+00, 3.5, 27.6])

#  Reaction 139
# Karni1988
reaction(  "CYC3H4 <=> AC3H4",  [1.51000E+14, 0,
210.88])

#  Reaction 140
# Karni1988
reaction(  "CYC3H4 <=> PC3H4",  [7.08000E+13, 0,
182.85])

#  Reaction 141
# Tsang1991
falloff_reaction( "AC3H4 + H (+ M) <=> AC3H5 (+
M)",
        kf = [1.20000E+11, 0.69, 12.58],
        kf0   = [5.56000E+33, -5, 18.61],
        falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 1e+30, T1 = 1e+30))

#  Reaction 142
# Marinov1996
# Wagner1972
falloff_reaction( "AC3H4 + H (+ M) <=> TC3H5 (+
M)",
        kf = [8.49000E+12, 0, 8.37],
        kf0   = [1.11000E+34, -5, 18.61],
        falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 1e+30, T1 = 1e+30))

#  Reaction 143
# Marinov1996
# Westbrook&Pitz1984
reaction(  "AC3H5 + H <=> AC3H4 + H2",
[1.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 144
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + CH2 <=> C4H6 + H",
[3.01000E+13, 0, 0])

#  Reaction 145
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + CH3 <=> AC3H4 + CH4",
[3.01000E+12, -0.32, 0.55])

#  Reaction 146
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + C2H <=> C3H3 + C2H3",
[2.00000E+01, 0, 0])

#  Reaction 147
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + C2H <=> AC3H4 + C2H2",
[1.50000E-01, 0, 0])

#  Reaction 148
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + C2H <=> C5H6",
[4.82000E+13, 0, 0])

#  Reaction 149
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + C2H2 <=> L-C5H7",
[3.19000E+10, 0, 29.1])
```

```
#  Reaction 150
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + C2H3 <=> AC3H4 + C2H4",
[2.41000E+12, 0, 0])

#  Reaction 151
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + C2H3 <=> C3H6 + C2H2",
[4.82000E+12, 0, 0])

#  Reaction 152
# Marinov1996
reaction(  "AC3H5 + C2H3 <=> C5H6 + H + H",
[1.59000E+65, -14, 256.34])

#  Reaction 153
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + C2H4 <=> C5H8 + H",
[6.03000E+09, 0, 48.06])

#  Reaction 154
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + C2H5 <=> AC3H4 + C2H6",
[9.64000E+11, 0, -0.55])

#  Reaction 155
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + C2H5 <=> C3H6 + C2H4",
[2.59000E+12, 0, -0.55])

#  Reaction 156
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + AC3H5 <=> AC3H4 + C3H6",
[8.43000E+10, 0, -1.1])

#  Reaction 157
# Ziegler2005
reaction(  "AC3H5 + C3H3 <=> C6H6 + H + H",
[5.60000E+20, -2.54, 7.1])

#  Reaction 158
# Heyberger2002
reaction(  "SC3H5 <=> PC3H4 + H",  [1.40000E+13,
0, 146.3])

#  Reaction 159
# Weissman1989
reaction(  "SC3H5 <=> AC3H5",  [5.00000E+13, 0,
154.7])

#  Reaction 160
# Allara1980
reaction(  "SC3H5 + H <=> C3H6",  [1.00000E+14, 0,
0])

#  Reaction 161
# Ziegler2005
reaction(  "SC3H5 + CH3 <=> AC3H4 + CH4",
[1.00000E+11, 0, 0])

#  Reaction 162
# Ziegler2005
reaction(  "SC3H5 + C2H3 <=> AC3H4 + C2H4",
[1.00000E+11, 0, 0])

#  Reaction 163
# Ziegler2005
reaction(  "SC3H5 + C2H5 <=> AC3H4 + C2H6",
[1.00000E+11, 0, 0])

#  Reaction 164
# Dean1985
reaction(  "SC3H5 <=> C2H2 + CH3",  [1.30000E+13,
0, 139.75])

#  Reaction 165
# Marinov1996
reaction(  "SC3H5 + H <=> PC3H4 + H2",
[2.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 166
# Marinov1996
reaction(  "SC3H5 + H <=> AC3H5 + H",
[1.00000E+14, 0, 0])

#  Reaction 167
# Marinov1996
reaction(  "TC3H5 + H <=> PC3H4 + H2",
[4.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 168
# Marinov1996
reaction(  "TC3H5 + H <=> AC3H5 + H",
[1.00000E+14, 0, 0])

#  Reaction 169
# Tsang1991
reaction(  "AC3H5 + H <=> C3H6",  [2.00000E+14, 0,
0])

#  Reaction 170
# Allara1980
reaction(  "TC3H5 + H <=> C3H6",  [1.00000E+14, 0,
0])

#  Reaction 171
# Dagaut1991
reaction(  "TC3H5 + H <=> AC3H4 + H2",
[3.30000E+12, 0, 0])

#  Reaction 172
# Dagaut1991
reaction(  "TC3H5 + CH3 <=> AC3H4 + CH4",
[1.00000E+11, 0, 0])

#  Reaction 173
# Leung&Lindstedt1995
reaction(  "TC3H5 + C2H3 <=> AC3H4 + C2H4",
[1.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 174
# Leung&Lindstedt1995
reaction(  "TC3H5 + C2H5 <=> AC3H4 + C2H6",
[1.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 175
# Hidaka1992
reaction(  "C3H6 <=> C2H2 + CH4",  [1.80000E+12,
0, 292.7])

#  Reaction 176
# Hidaka1992
```

```
reaction(  "C3H6 <=> PC3H4 + H2",  [2.00000E+13,
0, 334.74])

#  Reaction 177
# Seakins1993
falloff_reaction( "C3H6 + H (+ M) <=> I-C3H7 (+
M)",
        kf = [5.70000E+09, 1.16, 3.66],
        kf0   = [1.64000E+54, -11.1, 39.18],
        falloff = Troe(A = 1, T3 = 1e-15, T1 = 260, T2 =
3000))

#  Reaction 178
# Hidaka1992
reaction(  "C3H6 + H <=> CH3 + C2H4",
[3.40000E+13, 0, 14.64])

#  Reaction 179
# Rao&Skinner1989
reaction(  "C3H6 + H <=> AC3H5 + H2",
[6.00000E+12, 0, 6.28])

#  Reaction 180
# Hidaka1992
reaction(  "C3H6 + H <=> TC3H5 + H2",
[1.30000E+15, 0, 95.4])

#  Reaction 181
# Hidaka1992
reaction(  "C3H6 + H <=> SC3H5 + H2",
[2.50000E+15, 0, 95.4])

#  Reaction 182
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + CH2 <=> AC3H5 + CH3",
[7.23000E+11, 0, 25.91])

#  Reaction 183
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + CH3 <=> AC3H5 + CH4",
[2.21000E+00, 3.5, 23.75])

#  Reaction 184
# Hidaka1992
reaction(  "C3H6 + CH3 <=> TC3H5 + CH4",
[1.10000E+11, 0, 46.44])

#  Reaction 185
# Hidaka1992
reaction(  "C3H6 + CH3 <=> SC3H5 + CH4",
[2.10000E+11, 0, 46.44])

#  Reaction 186
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C2H <=> PC3H4 + C2H3",
[1.21000E+13, 0, 0])

#  Reaction 187
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C2H3 <=> SC3H5 + C2H4",
[1.30000E+00, 3.5, 45.6])

#  Reaction 188
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C2H3 <=> AC3H5 + C2H4",
[2.20000E+00, 3.5, 19.6])

#  Reaction 189
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C2H3 <=> TC3H5 + C2H4",
[8.00000E-01, 3.5, 40.5])

#  Reaction 190
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C2H3 <=> C4H6 + CH3",
[7.23000E+11, 0, 20.96])

#  Reaction 191
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C2H5 <=> AC3H5 + C2H6",
[2.23000E+00, 3.5, 27.77])

#  Reaction 192
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C3H6 <=> AC3H5 + I-C3H7",
[2.53000E+14, 0, 231])

#  Reaction 193
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C3H6 <=> AC3H5 + N-C3H7",
[4.88000E+13, 0, 219])

#  Reaction 194
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C3H6 <=> C6H12",
[1.27000E+02, 2.5, 154])

#  Reaction 195
# Tsang1991
reaction(  "C3H6 + C3H6 <=> -4m1pent",
[1.68600E+03, 2.1, 150])

#  Reaction 196
# Ziegler2005
reaction(  "N-C3H7 <=> I-C3H7",  [2.00000E+10, 1,
161.3])

#  Reaction 197
# Dean1985
reaction(  "N-C3H7 <=> C3H6 + H",  [1.26000E+13,
0, 161])

#  Reaction 198
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 <=> C2H4 + CH3",
[1.21000E+13, 0, 126])

#  Reaction 199
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + H <=> C2H5 + CH3",
[1.00000E+14, 0, 0])

#  Reaction 200
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + H <=> C3H6 + H2",
[1.81000E+12, 0, 0])

#  Reaction 201
# Allara1980
reaction(  "N-C3H7 + H <=> C3H8",  [1.00000E+14,
0, 0])

#  Reaction 202
# Tsang19880
```

```
reaction(  "N-C3H7 + 3CH2 <=> C2H5 + C2H4",
[1.81000E+13, 0, 0])

#  Reaction 203
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + 3CH2 <=> C3H6 + CH3",
[1.81000E+12, 0, 0])

#  Reaction 204
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + CH3 <=> C3H6 + CH4",
[1.14000E+13, -0.32, 0])

#  Reaction 205
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + C2H <=> C3H6 + C2H2",
[6.03000E+12, 0, 0])

#  Reaction 206
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + C2H <=> C3H3 + C2H5",
[1.21000E+13, 0, 0])

#  Reaction 207
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + C2H3 <=> C3H6 + C2H4",
[1.21000E+12, 0, 0])

#  Reaction 208
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + C2H3 <=> C3H8 + C2H2",
[1.21000E+12, 0, 0])

#  Reaction 209
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + C2H5 <=> C3H8 + C2H4",
[1.15000E+12, 0, 0])

#  Reaction 210
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + C2H5 <=> C3H6 + C2H6",
[1.45000E+12, 0, 0])

#  Reaction 211
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + C2H6 <=> C3H8 + C2H5",
[2.53000E-01, 3.82, 37.83])

#  Reaction 212
# Tsang1991
reaction(  "N-C3H7 + AC3H5 <=> AC3H4 + C3H8",
[7.23000E+11, 0, -0.55])

#  Reaction 213
# Tsang1991
reaction(  "N-C3H7 + C3H6 <=> C3H8 + AC3H5",
[2.23000E+00, 3.5, 27.77])

#  Reaction 214
# Tsang1988
reaction(  "N-C3H7 + N-C3H7 <=> C3H8 + C3H6",
[1.69000E+12, 0, 0])

#  Reaction 215
# Konar1968
reaction(  "I-C3H7 <=> C2H4 + CH3",
[1.00000E+12, 0, 145])

#  Reaction 216
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + H <=> C3H6 + H2",
[3.61000E+12, 0, 0])

#  Reaction 217
# Warnatz1984
reaction(  "I-C3H7 + H <=> C3H8",  [2.00000E+13, 0,
0])

#  Reaction 218
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + H <=> C2H5 + CH3",
[5.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 219
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + CH3 <=> C3H6 + CH4",
[9.41000E+10, 0.68, 0])

#  Reaction 220
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + C2H <=> C3H6 + C2H2",
[3.61000E+12, 0, 0])

#  Reaction 221
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + C2H2 <=> C4H6 + CH3",
[2.77000E+10, 0, 27.21])

#  Reaction 222
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + C2H3 <=> C3H6 + C2H4",
[1.52000E+14, -0.7, 0])

#  Reaction 223
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + C2H3 <=> C3H8 + C2H2",
[1.52000E+14, -0.7, 0])

#  Reaction 224
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + C2H5 <=> C3H6 + C2H6",
[2.30000E+13, -0.35, 0])

#  Reaction 225
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + C2H5 <=> C3H8 + C2H4",
[1.84000E+13, -0.35, 0])

#  Reaction 226
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + C2H6 <=> C3H8 + C2H5",
[8.44000E-01, 4.2, 36.47])

#  Reaction 227
# Tsang1991
reaction(  "I-C3H7 + AC3H5 <=> C3H8 + AC3H4",
[4.58000E+12, -0.35, -0.55])

#  Reaction 228
# Tsang1991
reaction(  "I-C3H7 + C3H6 <=> C3H8 + AC3H5",
[6.62000E-02, 4, 33.77])

#  Reaction 229
```

```
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + N-C3H7 <=> C3H8 + C3H6",
[5.13000E+13, -0.35, 0])

#  Reaction 230
# Tsang1988
reaction(  "I-C3H7 + I-C3H7 <=> C3H8 + C3H6",
[2.11000E+14, -0.7, 0])

#  Reaction 231
# Tsang1988
reaction(  "C3H8 + H <=> N-C3H7 + H2",
[1.33000E+06, 2.54, 28.27])

#  Reaction 232
# Tsang1988
reaction(  "C3H8 + H <=> I-C3H7 + H2",
[1.30000E+06, 2.4, 18.71])

#  Reaction 233
# Tsang1988
reaction(  "C3H8 + CH3 <=> N-C3H7 + CH4",
[9.04000E-01, 3.65, 29.93])

#  Reaction 234
# Tsang1988
reaction(  "C3H8 + CH3 <=> I-C3H7 + CH4",
[1.51000E+00, 3.46, 22.93])

#  Reaction 235
# Tsang1988
reaction(  "C3H8 + N-C3H7 <=> C3H8 + I-C3H7",
[8.44000E-04, 4, 19.77])

#  Reaction 236
# 5.0000E+00 C4 REACTIONS
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C4H + H (+ M) <=> C4H2 (+ M)",
        kf = [1.00000E+17, -1, 0],
        kf0   = [3.75000E+33, -4.8, 7.95],
        falloff = Troe(A = 0.6464, T3 = 132, T1 = 1315,
T2 = 5566))

#  Reaction 237
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H + H2 <=> C4H2 + H",
[4.90000E+05, 2.5, 2.34])

#  Reaction 238
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H + C2H2 <=> C6H2 + H",
[9.60000E+13, 0, 0])

#  Reaction 239
# Frenklach&Warnatz1987
reaction(  "C4H2 + C2H <=> C4H + C2H2",
[2.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 240
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H2 + C2H <=> C6H2 + H",
[9.60000E+13, 0, 0])

#  Reaction 241
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H2 + C2H <=> C6H3",  [1.30000E+30,
-6.12, 10.5])

#  Reaction 242
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H3 <=> I-C4H3",  [1.00000E+51, -
12.45, 213.39])

#  Reaction 243
# Miller&Melius1992
falloff_reaction( "N-C4H3 (+ M) <=> C4H2 + H (+
M)",
        kf = [1.00000E+14, 0, 150.63],
        kf0   = [1.00000E+14, 0, 125.53],
        falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 1e+30, T1 = 1e+30))

#  Reaction 244
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H3 + H <=> I-C4H3 + H",
[9.20000E+11, 0.63, 12.51])

#  Reaction 245
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H3 + H <=> C2H2 + C2H2",
[1.30000E+20, -1.85, 12.39])

#  Reaction 246
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H3 + H <=> C4H4",  [1.10000E+42, -
9.65, 29.29])

#  Reaction 247
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H3 + H <=> C4H2 + H2",
[1.50000E+13, 0, 0])

#  Reaction 248
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H3 + C2H2 <=> L-C6H4 + H",
[1.80000E+19, -1.95, 55.23])

#  Reaction 249
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H3 + C2H2 <=> N-C6H5",
[4.10000E+33, -7.12, 57.32])

#  Reaction 250
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H3 + C2H2 <=> C6H5",
[9.80000E+68, -17.58, 110.88])

#  Reaction 251
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H3 + C2H2 <=> C-C6H4 + H",
[3.50000E+41, -8.63, 96.24])

#  Reaction 252
# Miller&Melius1992
falloff_reaction( "I-C4H3 (+ M) <=> C4H2 + H (+
M)",
        kf = [1.00000E+14, 0, 230.13],
        kf0   = [2.00000E+15, 0, 200.84],
        falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 1e+30, T1 = 1e+30))

#  Reaction 253
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C4H3 + H <=> C2H2 + C2H2",
[3.70000E+22, -2.5, 21.51])
```

```
#  Reaction 254
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C4H3 + H <=> C4H4",  [5.30000E+46, -
10.68, 38.79])

#  Reaction 255
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C4H3 + H <=> C4H2 + H2",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 256
# Colket1986
reaction(  "I-C4H3 + H2 <=> C2H2 + C2H3",
[5.01000E+10, 0, 83.68])

#  Reaction 257
# Miller&Melius1992
reaction(  "I-C4H3 + 3CH2 <=> AC3H4 + C2H",
[2.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 258
# Ziegler2005
reaction(  "I-C4H3 + CH3 <=> C5H6",
[1.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 259
# Pope&Miller2000
reaction(  "I-C4H3 + C2H3 <=> C6H5 + H",
[6.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 260
# Braun-Unkhoff1989
reaction(  "C4H4 <=> C4H2 + H2",  [1.26000E+15, 0,
396.24])

#  Reaction 261
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H4 + H <=> N-C4H5",  [1.10000E+50, -
11.94, 56.07])

#  Reaction 262
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H4 + H <=> I-C4H5",  [2.10000E+52, -
12.44, 64.86])

#  Reaction 263
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H4 + H <=> N-C4H3 + H2",
[6.65000E+05, 2.53, 51.21])

#  Reaction 264
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H4 + H <=> I-C4H3 + H2",
[3.33000E+05, 2.53, 38.66])

#  Reaction 265
# Ziegler2005
reaction(  "C4H4 + CH3 <=> I-C4H3 + CH4",
[6.30000E+11, 0, 66.9])

#  Reaction 266
# Ziegler2005
reaction(  "C4H4 + CH3 <=> N-C4H3 + CH4",
[6.30000E+11, 0, 77.3])

#  Reaction 267
# Fournet1999
reaction(  "C4H4 + C2H <=> I-C4H3 + C2H2",
[4.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 268
# Kiefer1985
reaction(  "C4H4 + C2H <=> N-C4H3 + C2H2",
[4.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 269
# Kiefer1985
reaction(  "C4H4 + C2H <=> C4H2 + C2H3",
[1.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 270
# Benson1992
reaction(  "C4H4 + C2H2 <=> C6H5 + H",
[1.00000E+09, 0, 126])

#  Reaction 271
# Chanmugathas1986
reaction(  "C4H4 + C2H2 <=> C6H6",  [4.47000E+11,
0, 126])

#  Reaction 272
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H4 + C2H3 <=> L-C6H6 + H",
[1.90000E+17, -1.32, 44.35])

#  Reaction 273
# Colket1986
reaction(  "C4H4 + C2H3 <=> N-C4H3 + C2H4",
[5.00000E+11, 0, 68.2])

#  Reaction 274
# Colket1986
reaction(  "C4H4 + C2H3 <=> I-C4H3 + C2H4",
[5.00000E+11, 0, 68.2])

#  Reaction 275
# Ziegler2005
reaction(  "C4H4 + C3H3 <=> N-C4H3 + AC3H4",
[1.00000E+13, 0, 94.1])

#  Reaction 276
# Ziegler2005
reaction(  "C4H4 + C3H3 <=> I-C4H3 + AC3H4",
[1.00000E+13, 0, 81.5])

#  Reaction 277
# Ziegler2005
reaction(  "C4H4 + AC3H5 <=> I-C4H3 + C3H6",
[1.00000E+13, 0, 81.5])

#  Reaction 278
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "N-C4H5 <=> I-C4H5",  [4.90000E+66, -
17.26, 231.8])

#  Reaction 279
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H5 + H <=> I-C4H5 + H",
[1.00000E+34, -5.61, 77.41])

#  Reaction 280
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C4H5 + H <=> C4H4 + H2",
[1.50000E+13, 0, 0])
```

```
#  Reaction 281
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "N-C4H5 + C2H2 <=> N-C6H7",
[1.10000E+14, -1.27, 12.13])

#  Reaction 282
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "N-C4H5 + C2H2 <=> C-C6H7",
[5.00000E+24, -5.46, 19.25])

#  Reaction 283
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "N-C4H5 + C2H2 <=> L-C6H6 + H",
[5.80000E+08, 1.02, 45.61])

#  Reaction 284
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "N-C4H5 + C2H2 <=> C6H6 + H",
[2.10000E+15, -1.07, 20.08])

#  Reaction 285
# Westmoreland1989
reaction(  "N-C4H5 + C2H3 <=> C6H6 + H2",
[2.80000E-07, 5.63, -7.91])

#  Reaction 286
# Westmoreland1989
reaction(  "N-C4H5 + C2H3 <=> C6H813",
[5.50000E+15, -1.67, 6.15])

#  Reaction 287
# Westmoreland1989
reaction(  "N-C4H5 + C2H3 <=> N-C6H7 + H",
[8.30000E-28, 11.89, 20.9])

#  Reaction 288
# Westmoreland1989
reaction(  "N-C4H5 + C2H3 <=> L-C6H8",
[2.90000E+15, -0.78, 4.2])

#  Reaction 289
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C4H5 + H <=> C4H4 + H2",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 290
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C4H5 + H <=> C3H3 + CH3",
[2.00000E+13, 0, 8.37])

#  Reaction 291
# Marinov1996
reaction(  "I-C4H5 + H <=> C4H52 + H",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 292
# Marinov1996
reaction(  "C4H52 + H <=> C3H3 + CH3",
[1.00000E+14, 0, 0])

#  Reaction 293
# Hidaka1993
reaction(  "C4H512 <=> C4H4 + H",  [3.00000E+13,
0, 188.29])

#  Reaction 294
# Belmekki2002
reaction(  "N-C4H51 <=> I-C4H51",  [5.00000E+12,
0, 156.3])

#  Reaction 295
# Hidaka1993
reaction(  "N-C4H51 <=> C4H4 + H",  [3.00000E+13,
0, 188.29])

#  Reaction 296
# Hidaka1993
reaction(  "N-C4H51 <=> C2H + C2H4",
[2.00000E+14, 0, 238.5])

#  Reaction 297
# Marinov1996
falloff_reaction( "I-C4H51 (+ M) <=> C4H4 + H (+
M)",
        kf = [1.00000E+13, 0, 204.8],
        kf0   = [2.00000E+14, 0, 41],
        falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 1e+30, T1 = 1e+30))

#  Reaction 298
# Marinov1996
reaction(  "I-C4H51 + H <=> C3H3 + CH3",
[1.00000E+14, 0, 0])

#  Reaction 299
# Miller&Melius1992
reaction(  "I-C4H51 + H <=> C4H4 + H2",
[2.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 300
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H6 <=> I-C4H5 + H",  [3.30000E+45, -
8.95, 484.95])

#  Reaction 301
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H6 <=> N-C4H5 + H",  [8.50000E+54, -
11.78, 533.49])

#  Reaction 302
# Hidaka1996
reaction(  "C4H6 <=> C2H4 + C2H2",  [6.40000E+13,
0, 322.6])

#  Reaction 303
# Hidaka1996
reaction(  "C4H6 <=> C4H4 + H2",  [2.52000E+15, 0,
396.24])

#  Reaction 304
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H6 + H <=> N-C4H5 + H2",
[1.33000E+06, 2.53, 51.21])

#  Reaction 305
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H6 + H <=> I-C4H5 + H2",
[6.65000E+05, 2.53, 38.66])

#  Reaction 306
# Hidaka1993
reaction(  "C4H6 + CH3 <=> N-C4H5 + CH4",
[4.00000E+14, 0, 95.4])
```

```
#  Reaction 307
# Hidaka1993
reaction(  "C4H6 + CH3 <=> I-C4H5 + CH4",
[2.00000E+14, 0, 95.4])

#  Reaction 308
# Westmoreland1989
reaction(  "C4H6 + C2H2 <=> C6H814",
[2.30000E+12, 0, 146.45])

#  Reaction 309
# Hidaka1993
reaction(  "C4H6 + C2H3 <=> N-C4H5 + C2H4",
[5.00000E+14, 0, 95.4])

#  Reaction 310
# Ziegler2005
reaction(  "C4H6 + C2H3 <=> I-C4H5 + C2H4",
[5.00000E+14, 0, 82.8])

#  Reaction 311
# Westmoreland1989
reaction(  "C4H6 + C2H3 <=> L-C6H8 + H",
[1.00000E+10, 1.05, 58.5])

#  Reaction 312
# Kern1988
reaction(  "C4H6 + C3H3 <=> N-C4H5 + AC3H4",
[1.00000E+13, 0, 94.14])

#  Reaction 313
# Kern1988
reaction(  "C4H6 + C3H3 <=> I-C4H5 + AC3H4",
[1.00000E+13, 0, 94.14])

#  Reaction 314
# Ziegler2005
reaction(  "C4H6 + AC3H5 <=> I-C4H5 + C3H6",
[1.00000E+13, 0, 81.5])

#  Reaction 315
# Ziegler2005
reaction(  "C4H6 + AC3H5 <=> N-C4H5 + C3H6",
[1.00000E+13, 0, 94.1])

#  Reaction 316
# Hidaka1995
reaction(  "C4H612 <=> C4H6",  [2.50000E+13, 0,
263.6])

#  Reaction 317
# Hidaka1993
reaction(  "C4H612 + H <=> AC3H4 + CH3",
[6.00000E+12, 0, 8.79])

#  Reaction 318
# Hidaka1993
reaction(  "C4H612 + H <=> C4H512 + H2",
[6.50000E+13, 0, 39.33])

#  Reaction 319
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H612 + H <=> C4H6 + H",
[2.00000E+13, 0, 16.74])

#  Reaction 320
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C4H612 + H <=> I-C4H5 + H2",
[1.70000E+05, 2.5, 10.42])

#  Reaction 321
# Marinov1996
reaction(  "C4H612 + H <=> C4H52 + H2",
[1.50000E+07, 2, 25.1])

#  Reaction 322
# Marinov1996
reaction(  "C4H612 + H <=> I-C4H51 + H2",
[3.00000E+07, 2, 27.2])

#  Reaction 323
# Ziegler2005
reaction(  "C4H612 + CH3 <=> I-C4H5 + CH4",
[2.20000E+00, 3.5, 23.8])

#  Reaction 324
# Hidaka1993
reaction(  "C4H612 + CH3 <=> C4H512 + CH4",
[1.00000E+14, 0, 81.59])

#  Reaction 325
# Hidaka1993
reaction(  "C4H612 + C2H3 <=> C4H512 + C2H4",
[7.50000E+12, 0, 41.84])

#  Reaction 326
# Ziegler2005
reaction(  "C4H612 + C2H5 <=> I-C4H5 + C2H6",
[2.20000E+00, 3.5, 27.6])

#  Reaction 327
# Hidaka1993
reaction(  "C4H612 + C3H3 <=> C4H512 + AC3H4",
[5.00000E+12, 0, 81.59])

#  Reaction 328
# Hidaka1996
reaction(  "C4H61 <=> C3H3 + CH3",  [3.00000E+15,
0, 317.16])

#  Reaction 329
# Hidaka1996
reaction(  "C4H61 <=> C4H612",  [2.50000E+13, 0,
271.97])

#  Reaction 330
# Belmekki2002
reaction(  "C4H61 <=> I-C4H51 + H",  [7.70000E+14,
0, 367.4])

#  Reaction 331
# Belmekki2002
reaction(  "C4H61 <=> N-C4H51 + H",
[9.10000E+14, 0, 416.3])

#  Reaction 332
# Hidaka1993
reaction(  "C4H61 + H <=> AC3H4 + CH3",
[1.30000E+05, 2.5, 4.18])

#  Reaction 333
# Hidaka1993
reaction(  "C4H61 + H <=> C2H5 + C2H2",
[6.50000E+04, 2.5, 4.18])
```

```
#  Reaction 334
# Hidaka1993
reaction(  "C4H61 + H <=> I-C4H51 + H2",
[6.50000E+13, 0, 39.33])

#  Reaction 335
# Hidaka1993
reaction(  "C4H61 + H <=> N-C4H51 + H2",
[6.50000E+13, 0, 39.33])

#  Reaction 336
# Hidaka1993
reaction(  "C4H61 + CH3 <=> I-C4H51 + CH4",
[1.00000E+14, 0, 81.59])

#  Reaction 337
# Hidaka1993
reaction(  "C4H61 + CH3 <=> N-C4H51 + CH4",
[1.00000E+14, 0, 81.59])

#  Reaction 338
# Hidaka1993
reaction(  "C4H61 + C2H3 <=> N-C4H51 + C2H4",
[1.50000E+13, 0, 41.8])

#  Reaction 339
# Hidaka1993
reaction(  "C4H61 + C3H3 <=> N-C4H51 + AC3H4",
[1.00000E+13, 0, 81.59])

#  Reaction 340
# Belmekki2002
reaction(  "C4H61 + C3H3 <=> I-C4H51 + PC3H4",
[4.00000E+12, 0, 5.4])

#  Reaction 341
# Belmekki2002
reaction(  "C4H61 + I-C4H3 <=> I-C4H51 + C4H4",
[2.00000E+12, 0, 54.3])

#  Reaction 342
# Hidaka1993
reaction(  "C4H62 <=> C4H6",  [3.00000E+13, 0,
271.97])

#  Reaction 343
# Hidaka1993
reaction(  "C4H62 <=> C4H612",  [3.00000E+13, 0,
280.34])

#  Reaction 344
# Dean1985
reaction(  "C4H62 <=> C4H52 + H",  [5.00000E+14,
0, 365.28])

#  Reaction 345
# Hidaka1993
reaction(  "C4H62 + H <=> PC3H4 + CH3",
[2.60000E+05, 2.5, 4.18])

#  Reaction 346
# Belmekki2002
reaction(  "C4H62 + H <=> C4H52 + H2",
[3.40000E+05, 2.5, 10.5])

#  Reaction 347
# Hidaka1993
reaction(  "C4H62 + CH3 <=> C4H52 + CH4",
[2.00000E+14, 0, 81.59])

#  Reaction 348
# Hidaka1993
reaction(  "C4H62 + C2H3 <=> C4H52 + C2H4",
[1.50000E+13, 0, 41.8])

#  Reaction 349
# Hidaka1993
reaction(  "C4H62 + C3H3 <=> C4H52 + AC3H4",
[1.00000E+13, 0, 81.59])

#  Reaction 350
# Belmekki2002
reaction(  "C4H62 + C3H3 <=> C4H52 + PC3H4",
[1.00000E+13, 0, 58.5])

#  Reaction 351
# Belmekki2002
reaction(  "C4H62 + I-C4H3 <=> C4H52 + C4H4",
[5.00000E+12, 0, 58.5])

#  Reaction 352
# Heyberger2002
# Dente1983
reaction(  "I-C4H7 <=> N-C4H7",  [2.50000E+13, 0,
204.8])

#  Reaction 353
# Weissman1989
# Richter&Howard2002
reaction(  "I-C4H7 + H <=> C4H6 + H2",
[1.81000E+12, 0, 0])

#  Reaction 354
# Richter&Howard2002
reaction(  "I-C4H7 + H <=> C4H8",  [1.00000E+14, 0,
0])

#  Reaction 355
# Knyazev&Slagle2001
reaction(  "C4H8 <=> AC3H5 + CH3",
[1.10000E+16, 0, 325.08])

#  Reaction 356
# Chevalier1990
reaction(  "C4H8 + H <=> N-C4H7 + H2",
[1.30000E+07, 2, 10])

#  Reaction 357
# Ziegler2005
reaction(  "C4H8 + H <=> I-C4H7 + H2",
[5.40000E+04, 2.5, -7.9])

#  Reaction 358
# Chevalier1990
reaction(  "C4H8 + CH3 <=> N-C4H7 + CH4",
[3.00000E+11, 0, 33])

#  Reaction 359
# Ziegler2005
reaction(  "C4H8 + CH3 <=> I-C4H7 + CH4",
[1.00000E+11, 0, 30.5])

#  Reaction 360
```

```
# Ziegler2005
reaction(  "C4H8 + C2H3 <=> N-C4H7 + C2H4",
[3.00000E+11, 0, 38.5])

#  Reaction 361
# Ziegler2005
reaction(  "C4H8 + C2H3 <=> I-C4H7 + C2H4",
[4.40000E+00, 3.5, 17.1])

#  Reaction 362
# Ziegler2005
reaction(  "C4H8 + C2H5 <=> N-C4H7 + C2H6",
[4.00000E+12, 0, 58.5])

#  Reaction 363
# Ziegler2005
reaction(  "C4H8 + C2H5 <=> I-C4H7 + C2H6",
[4.40000E+00, 3.5, 17.1])

#  Reaction 364
# Dente1983
reaction(  "C4H8 + AC3H5 <=> N-C4H7 + C3H6",
[1.30000E+13, 0, 98.2])

#  Reaction 365
# Dente1983
reaction(  "C4H8 + AC3H5 <=> I-C4H7 + C3H6",
[8.00000E+12, 0, 98.2])

#  Reaction 366
# Ziegler2005
reaction(  "C4H8 + SC3H5 <=> N-C4H7 + C3H6",
[3.00000E+11, 0, 38.5])

#  Reaction 367
# Ziegler2005
reaction(  "C4H8 + SC3H5 <=> I-C4H7 + C3H6",
[4.40000E+00, 3.5, 17.1])

#  Reaction 368
# 6.0000E+00 C5 REACTIONS
# Richter&Howard2002
reaction(  "C5H4 <=> L-C5H4",  [1.00000E+13, 0,
25.11])

#  Reaction 369
# Richter&Howard2002
reaction(  "L-C5H5 + H <=> L-C5H4 + H2",
[1.81000E+12, 0, 0])

#  Reaction 370
# Ziegler2005
reaction(  "L-C5H5 + H <=> C5H6",  [1.00000E+14,
0, 0])

#  Reaction 371
# Richter&Howard2002
reaction(  "L-C5H5 + CH3 <=> L-C5H4 + CH4",
[1.95000E+13, -0.5, 0])

#  Reaction 372
# Moskaleva&Lin2000
reaction(  "C5H5 <=> C3H3 + C2H2",  [2.79000E+79,
-18.3, 547.44])

#  Reaction 373
# Moskaleva&Lin2000
reaction(  "C5H5 <=> L-C5H5",  [1.64000E+96, -
23.5, 574.95])

#  Reaction 374
# Moskaleva&Lin2000
reaction(  "C5H5 <=> C5H4H",  [5.17000E+80, -20.4,
402.46])

#  Reaction 375
# Marinov1996
reaction(  "C5H5 + H <=> C5H6",  [2.00000E+14, 0,
0])

#  Reaction 376
# Dean1990
reaction(  "C5H5 + CH3 <=> C-C6H7 + H",
[2.44000E+41, -7.989, 164.27])

#  Reaction 377
# Ziegler2005
reaction(  "C5H5 + CH3 <=> C5H5CH3",
[1.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 378
# Dean1990
reaction(  "C5H5 + AC3H5 <=> C5H6 + AC3H4",
[1.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 379
# Moskaleva&Lin2000
reaction(  "C5H4H <=> C3H3 + C2H2",
[3.40000E+80, -19.2, 427.9])

#  Reaction 380
# Richter&Howard2002
reaction(  "C5H4H + H <=> C5H4 + H2",
[2.80000E+13, 0, 9.45])

#  Reaction 381
# Emdee1992
reaction(  "C5H6 + H <=> C5H5 + H2",
[2.19000E+08, 1.77, 12.55])

#  Reaction 382
# Richter&Howard2002
reaction(  "C5H6 + H <=> C5H4H + H2",
[2.80000E+13, 0, 147.03])

#  Reaction 383
# Roy1998
reaction(  "C5H6 + H <=> AC3H5 + C2H2",
[6.60000E+14, 0, 51.65])

#  Reaction 384
# Marinov1996
reaction(  "C5H6 + CH3 <=> C5H5 + CH4",
[3.11000E+11, 0, 23.01])

#  Reaction 385
# Richter&Howard2002
reaction(  "C5H6 + CH3 <=> C5H4H + CH4",
[1.80000E-01, 4, 137.58])

#  Reaction 386
# Emdee1992
reaction(  "C5H6 + C2H3 <=> C5H5 + C2H4",
[6.00000E+12, 0, 0])
```

```
#  Reaction 387
# Zhong&Bozzelli1998
reaction(  "C5H6 + AC3H5 <=> C5H5 + C3H6",
[2.00000E-01, 4, 0])

#  Reaction 388
# Zhong&Bozzelli1998
reaction(  "C5H6 + N-C4H5 <=> C5H5 + C4H6",
[1.20000E-01, 4, 0])

#  Reaction 389
# Emdee1992
reaction(  "C5H6 + I-C4H5 <=> C5H5 + C4H6",
[6.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 390
# Marinov1996
reaction(  "L-C5H7 + H <=> L-C5H8",
[1.00000E+14, 0, 0])

#  Reaction 391
# Arends1993
reaction(  "C5H7 <=> C5H6 + H",  [3.16000E+15, 0,
150.63])

#  Reaction 392
# Arends1993
reaction(  "C5H7 <=> L-C5H7",  [3.16000E+15, 0,
165.28])

#  Reaction 393
# Ziegler2005
reaction(  "C5H7 + H <=> C5H8",  [1.00000E+14, 0,
0])

#  Reaction 394
# Ziegler2005
reaction(  "C5H7 + H <=> C5H6 + H2",
[3.60000E+12, 0, 0])

#  Reaction 395
# RickbornSF1986
reaction(  "C5H8 <=> C5H6 + H2",  [1.10000E+13, 0,
246])

#  Reaction 396
# Marinov1996
reaction(  "L-C5H8 + H <=> L-C5H7 + H2",
[7.00000E+06, 2, 20.92])

#  Reaction 397
# Marinov1996
reaction(  "L-C5H8 + H <=> AC3H5 + C2H4",
[3.35000E+08, 1.5, 8.37])

#  Reaction 398
# Ziegler2005
reaction(  "C5H8 + H <=> C5H7 + H2",
[1.70000E+05, 2.5, 10.5])

#  Reaction 399
# Ziegler2005
reaction(  "C5H8 + CH3 <=> C5H7 + CH4",
[2.20000E+00, 3.5, 23.8])

#  Reaction 400
# 7.0000E+00 C6 REACTIONS
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C6H + H (+ M) <=> C6H2 (+ M)",
        kf = [1.00000E+17, -1, 0],
        kf0   = [3.750E+33, -4.80, 7.95],
        falloff = Troe(A = 0.6464, T3 = 132.0, T1 =
1315.0, T2 = 5566.0))


#  Reaction 401
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C6H + H2 <=> H + C6H2",
[4.90000E+05, 2.5, 2.34])

#  Reaction 402
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C6H2 + H <=> C6H3",  [2.60000E+46, -
10.15, 64.86])

#  Reaction 403
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C6H3 + H <=> C4H2 + C2H2",
[3.70000E+22, -2.5, 21.51])

#  Reaction 404
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C6H3 + H <=> L-C6H4",  [5.30000E+46, -
10.68, 38.79])

#  Reaction 405
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "C6H3 + H <=> C6H2 + H2",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 406
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "L-C6H4 + H <=> N-C6H5",
[2.60000E+43, -9.53, 75.73])

#  Reaction 407
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "L-C6H4 + H <=> C6H5",  [4.70000E+78, -
20.1, 123.43])

#  Reaction 408
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "L-C6H4 + H <=> C-C6H4 + H",
[9.70000E+48, -10.37, 112.97])

#  Reaction 409
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "L-C6H4 + H <=> C6H3 + H2",
[6.65000E+06, 2.53, 38.66])

#  Reaction 410
# Frenklach&Warnatz1987
reaction(  "L-C6H4 + C2H <=> C6H3 + C2H2",
[2.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 411
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "C-C6H4 + H <=> C6H5",  [1.00000E+71, -
16.88, 143.1])

#  Reaction 412
# Wang&Frenklach1994
```

```
reaction(  "N-C6H5 <=> C6H5",  [1.30000E+59, -
14.78, 148.96])

#  Reaction 413
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "N-C6H5 <=> C-C6H4 + H",
[1.50000E+64, -15.32, 257.33])

#  Reaction 414
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C6H5 + H <=> I-C6H5 + H",
[9.20000E+11, 0.63, 12.51])

#  Reaction 415
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C6H5 + H <=> C4H4 + C2H2",
[1.30000E+20, -1.85, 12.39])

#  Reaction 416
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C6H5 + H <=> L-C6H6",
[1.10000E+42, -9.65, 29.27])

#  Reaction 417
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C6H5 + H <=> L-C6H4 + H2",
[1.50000E+13, 0, 0])

#  Reaction 418
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C6H5 + H <=> C4H4 + C2H2",
[3.70000E+22, -2.5, 21.51])

#  Reaction 419
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C6H5 + H <=> L-C6H6",  [5.30000E+46,
-10.68, 38.79])

#  Reaction 420
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C6H5 + H <=> L-C6H4 + H2",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 421
# Wang&Frenklach1997
falloff_reaction( "C6H5 + H (+ M) <=> C6H6 (+ M)",
        kf = [1.00000E+14, 0, 0],
        kf0   = [6.60000E+75, -16.3, 29.29],
        falloff = Troe(A = 1, T3 = 0.1, T1 = 584.9, T2 =
6113))

#  Reaction 422
# Mabel2001
reaction(  "C6H5 + H <=> C-C6H4 + H2",
[4.40000E-13, 7.831, 38.75])

#  Reaction 423
# Zhong&Bozzelli1998
reaction(  "C6H5 + C5H6 <=> C5H5 + C6H6",
[1.00000E-01, 4, 0])

#  Reaction 424
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "L-C6H6 + H <=> N-C6H7",
[1.50000E+16, -1.69, 6.69])

#  Reaction 425
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "L-C6H6 + H <=> C-C6H7",
[4.70000E+27, -6.11, 15.9])

#  Reaction 426
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "L-C6H6 + H <=> C6H6 + H",
[8.70000E+16, -1.34, 14.64])

#  Reaction 427
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "L-C6H6 + H <=> N-C6H5 + H2",
[6.65000E+05, 2.53, 51.21])

#  Reaction 428
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "L-C6H6 + H <=> I-C6H5 + H2",
[3.33000E+05, 2.53, 38.66])

#  Reaction 429
# Mebel1997
reaction(  "C6H6 + H <=> C-C6H7",  [3.20000E+13,
0, 13.4])

#  Reaction 430
# Mebel1997
reaction(  "C6H6 + H <=> C6H5 + H2",
[6.00000E+08, 1.8, 70.2])

#  Reaction 431
# Zhang1989
reaction(  "C6H6 + CH3 <=> C6H5 + CH4",
[2.00000E+12, 0, 62.7])

#  Reaction 432
# Ziegler2005
reaction(  "C6H6 + C2H3 <=> C6H5 + C2H4",
[6.00000E+11, 0, 54.3])

#  Reaction 433
# Zhang1989
reaction(  "C6H6 + C2H5 <=> C6H5 + C2H6",
[6.00000E+11, 0, 62.7])

#  Reaction 434
# Ziegler2005
reaction(  "C6H6 + C3H3 <=> C6H5 + PC3H4",
[6.30000E+11, 0, 83.6])

#  Reaction 435
# Ziegler2005
reaction(  "C6H6 + I-C4H3 <=> C6H5 + C4H4",
[6.30000E+11, 0, 83.6])

#  Reaction 436
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "N-C6H7 <=> C-C6H7",  [3.60000E+27, -
7.54, 24.27])

#  Reaction 437
# Wang&Frenklach1994
reaction(  "N-C6H7 <=> C6H6 + H",  [8.80000E+24, -
4.86, 56.07])

#  Reaction 438
# Wang&Frenklach1997
```

```
reaction(  "N-C6H7 + H <=> I-C6H7 + H",
[1.60000E+42, -8.18, 91.22])

#  Reaction 439
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C6H7 + H <=> L-C6H8",
[6.70000E+65, -15.64, 97.07])

#  Reaction 440
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "N-C6H7 + H <=> L-C6H6 + H2",
[1.50000E+13, 0, 0])

#  Reaction 441
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C6H7 + H <=> L-C6H8",  [1.40000E+55,
-12.32, 80.76])

#  Reaction 442
# Wang&Frenklach1997
reaction(  "I-C6H7 + H <=> L-C6H6 + H2",
[3.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 443
# Ritter1990
reaction(  "C-C6H7 <=> C5H4CH3",  [5.50000E+10,
0, 117])

#  Reaction 444
# Louw&Lucas1973
reaction(  "C-C6H7 + H <=> C6H6 + H2",
[1.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 445
# Berho1999
reaction(  "C-C6H7 + H <=> C6H813",
[6.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 446
# Berho1999
reaction(  "C-C6H7 + H <=> C6H814",
[6.00000E+13, 0, 0])

#  Reaction 447
# DaCosta2003
reaction(  "C-C6H7 + CH3 <=> C6H6 + CH4",
[3.00000E+12, -0.32, 0.4])

#  Reaction 448
# Louw&Lucas1973
reaction(  "C-C6H7 + C6H5 <=> C6H6 + C6H6",
[1.00000E+12, 0, 0])

#  Reaction 449
# Berho1999
reaction(  "C-C6H7 + C-C6H7 <=> C6H813 + C6H6",
[1.94000E+15, -1, 0])

#  Reaction 450
# Berho1999
reaction(  "C-C6H7 + C-C6H7 <=> C6H814 + C6H6",
[1.67000E+15, -1, 0])

#  Reaction 451
# Ziegler2005
reaction(  "C5H4CH3 <=> C6H6 + H",
[3.00000E+13, 0, 215.3])

#  Reaction 452
# Ziegler2005
reaction(  "C5H4CH3 + H <=> C5H5CH3",
[1.00000E+14, 0, 0])

#  Reaction 453
# Ritter1990
reaction(  "C5H4CH3 + H <=> C5H5 + CH3",
[1.00000E+14, 0, 0])

#  Reaction 454
# Roy1998
reaction(  "C6H814 + H <=> C-C6H7 + H2",
[2.80000E+13, 0, 9.45])

#  Reaction 455
# Ellis&Frey1966
reaction(  "C6H814 <=> C6H6 + H2",  [1.05000E+12,
0, 178.62])

#  Reaction 456
# Orchard&Thrush1974
reaction(  "C6H813 <=> C6H6 + H2",  [4.70000E+13,
0, 257.75])

#  Reaction 457
# Dayma2003
reaction(  "C6H813 + H <=> C-C6H7 + H2",
[1.10000E+05, 2.5, -7.9])

#  Reaction 458
# Dayma2003
reaction(  "C6H813 + CH3 <=> C-C6H7 + CH4",
[2.00000E+11, 0, 30.5])

#  Reaction 459
# Weissman1989
reaction(  "L-C6H8 <=> C6H813",  [7.90000E+14, 0,
125.4])

#  Reaction 460
# Ziegler2005
reaction(  "L-C6H8 + H <=> N-C6H7 + H2",
[1.60000E+06, 2.5, 41])

#  Reaction 461
# Ziegler2005
reaction(  "L-C6H8 + CH3 <=> N-C6H7 + CH4",
[4.00000E+00, 3.5, 48.9])

#  Reaction 462
# Ziegler2005
reaction(  "C5H5CH3 + H <=> C5H4CH3 + H2",
[2.20000E+08, 1.77, 12.5])

#  Reaction 463
# Ritter1990
reaction(  "C5H5CH3 + H <=> C5H6 + CH3",
[1.00000E+13, 0, 5.4])

#  Reaction 464
# Ziegler2005
reaction(  "C5H5CH3 + CH3 <=> C5H4CH3 + CH4",
[3.10000E+11, 0, 23])

#  Reaction 465
```

```
# Tsang1978
reaction(  "C-C6H12 <=> C6H12",  [5.01000E+16, 0,
369])

#  Reaction 466
# Tsang1978
reaction(  "C6H12 <=> AC3H5 + N-C3H7",
[7.94000E+15, 0, 296])

#-----------------------------------------------
#partie espèce chlorosiliciees reprise des travaux de
Cavallotti et al. [Cavallotti 2014]
#cinetique dependente de la pression reprise des
travaux de Swihart et al. [Swihart 1998]

#reaction(  "SiH3Cl  <=>  H2  +  SiHCl    ",
[2.45E+14, 0, (68400.0, 'cal/mol')]) #        1

#falloff_reaction("SiH3Cl (+ M) <=> SiHCl + H2 (+
M)",
#                                kf=[1E15, 0,(68900,
'cal/mol')],
#
            kf0=[1.51E17,0, (57600, 'cal/mol')],
#                        falloff=Troe(A=0, T3=710, T1=1,
T2=3150.0))

#reaction(  "SiH2Cl2  <=>  SiHCl  +  HCl    ",
[6.92E+14, 0, (75800.0, 'cal/mol')]) #        2

falloff_reaction("SiH2Cl2 (+ M) <=> SiHCl + HCl (+
M)",
                        kf=[7.94328E14, 0, (75000,
'cal/mol')],

            kf0=[3.02E17,0, (62000, 'cal/mol')],
                        falloff=Troe(A=0, T3=540, T1=1,
T2=3040.0))

reaction(  "Si  +  HCl  <=>  SiCl  +  H",  [9.55E+14, 0,
(13600.0, 'cal/mol')]) #        3
reaction(  "Si  +  H2  <=>  SiH2    ",  [1.20E+12, 0.5,
(00.0, 'cal/mol')]) #        4
reaction(  "SiH2Cl2  =>  SiCl2  +  H2    ",  [8.32E+13,
0, (77400.0, 'cal/mol')]) #        5
#doublon12 reaction(  "SiCl4  <=>  Cl  +  SiCl3    ",
[4.79E+15, 0, (111200.0, 'cal/mol')]) #        6
reaction(  "SiCl4  +  H2  <=>  HCl + HCl + SiCl2",
[2.69E+07, 1.94, (62200.0, 'cal/mol')]) #        7
#reaction(  "SiHCl3  =>  SiCl2  +  HCl    ",
[3.24E+12, 0.65, (70400.0, 'cal/mol')]) #        8f
#reaction(  "SiCl2  +  HCl  =>  SiHCl3 ",  [4.90E+03,
2.52, (14200.0, 'cal/mol')]) #        8b

falloff_reaction("SiHCl3 (+ M) <=> SiCl2 + HCl (+
M)",
                        kf=[5.01E14, 0,(71700, 'cal/mol')],

kf0=[2.4E17,0, (56700, 'cal/mol')],
                        falloff=Troe(A=0, T3=430, T1=1,
T2=3051.0))

reaction(  "SiHCl3  +  HCl  =>  SiCl4  +  H2",
[2.19E+03, 2.67, (42600.0, 'cal/mol')]) #        9f
reaction(  "SiCl4  +  H2 => SiHCl3  +  HCl",
[6.76E+06, 2.11, (60600.0, 'cal/mol')]) #        9b
reaction(  "SiHCl3  =>  SiCl3  +  H    ",  [5.89E+17, -
0.75, (93800.0, 'cal/mol')]) #        10f
reaction(  "SiCl3  +  H  => SiHCl3",  [2.00E+13, 0.08,
(-200.0, 'cal/mol')]) #        10b
reaction(  "SiHCl3  =>  SiHCl2  +  Cl    ",  [3.47E+20,
-1.3, (110400.0, 'cal/mol')]) #        11f
reaction(  "SiHCl2  +  Cl => SiHCl3",  [3.39E+14, -
0.12, (-200.0, 'cal/mol')]) #        11b
reaction(  "SiCl4  =>  SiCl3  +  Cl",  [6.92E+22, -1.96,
(111600.0, 'cal/mol')]) #        12f
reaction(  "SiCl3  +  Cl => SiCl4",  [8.91E+12, 0.23, (-
400.0, 'cal/mol')]) #        12b
reaction(  "SiH2Cl2  =>  SiHCl2  +  H",  [8.71E+17, -
0.7, (93100.0, 'cal/mol')]) #        13f
reaction(  "SiHCl2  +  H => SiH2Cl2",  [1.38E+13,
0.18, (-400.0, 'cal/mol')]) #        13b
reaction(  "Si2Cl6  =>  SiCl3  +  SiCl3",  [9.55E+22, -
2.15, (79000.0, 'cal/mol')]) #        14f
reaction(  "SiCl3  +  SiCl3 => Si2Cl6",  [3.80E+11,
0.25, (200.0, 'cal/mol')]) #        14b
reaction(  "Cl2HSiSiHCl2  =>  SiHCl2  +  SiHCl2    ",
[5.01E+23, -2.37, (77700.0, 'cal/mol')]) #        15f
reaction(  "SiHCl2  +  SiHCl2 => Cl2HSiSiHCl2",
[2.69E+12, 0.17, (300.0, 'cal/mol')]) #        15b
reaction(  "Si2HCl5  =>  SiCl3  +  SiHCl2",
[5.25E+23, -2.36, (78900.0, 'cal/mol')]) #        16f
reaction(  "SiCl3  +  SiHCl2 => Si2HCl5",  [2.57E+11,
0.43, (-100.0, 'cal/mol')]) #        16b
reaction(  "SiHCl2  =>  SiCl2  +  H    ",  [1.29E+19, -
1.25, (50300.0, 'cal/mol')]) #        17f
reaction(  "SiCl2  +  H => SiHCl2",  [7.24E+12, 0.35,
(-700.0, 'cal/mol')]) #        17b
reaction(  "SiCl3  +  HCl  =>  SiHCl3  +  Cl",
[7.24E+06, 1.56, (9500.0, 'cal/mol')]) #        18f
reaction(  "SiHCl3  +  Cl => SiCl3  +  HCl",
[1.82E+11, 0.74, (00.0, 'cal/mol')]) #        18b
reaction(  "SiHCl2  +  HCl  =>  SiH2Cl2  +  Cl",
[7.94E+06, 1.63, (9600.0, 'cal/mol')]) #        19f
reaction(  "SiH2Cl2  +  Cl => SiHCl2  +  HCl",
[1.20E+11, 0.94, (-700.0, 'cal/mol')]) #        19b
reaction(  "SiCl3  +  SiHCl3  =>  SiCl4  +  SiHCl2",
[3.80E+04, 2.66, (18000.0, 'cal/mol')]) #        20f
reaction(  "SiCl4  +  SiHCl2 => SiCl3  +  SiHCl3",
[1.51E+05, 2.57, (17200.0, 'cal/mol')]) #        20b
reaction(  "SiHCl2  +  SiHCl3  =>  SiCl3  +
SiH2Cl2",  [5.01E+03, 2.98, (6100.0, 'cal/mol')]) #
21f
reaction(  "SiCl3  +  SiH2Cl2 => SiHCl2  +  SiHCl3",
[5.75E+03, 3.04, (5400.0, 'cal/mol')]) #        21b
reaction(  "SiCl3  +  HCl  =>  SiCl4  +  H",
[1.20E+02, 3.08, (11800.0, 'cal/mol')]) #        22f
reaction(  "SiCl4  +  H => SiCl3  +  HCl",  [9.33E+09,
1.47, (19000.0, 'cal/mol')]) #        22b
reaction(  "SiHCl3  +  H  =>  SiCl3  +  H2",
[7.41E+08, 1.6, (2700.0, 'cal/mol')]) #        23f
reaction(  "SiCl3  +  H2 => SiHCl3  +  H",  [1.29E+05,
2.44, (13900.0, 'cal/mol')]) #        23b
reaction(  "SiHCl2  +  HCl  =>  SiHCl3  +  H",
[2.40E+02, 3, (12000.0, 'cal/mol')]) #        23f
reaction(  "SiHCl3  +  H => SiHCl2  +  HCl",
[4.68E+09, 1.48, (20100.0, 'cal/mol')]) #        24b
reaction(  "SiH2Cl2  +  H  =>  SiHCl2  +  H2",
[1.20E+09, 1.62, (12000.0, 'cal/mol')]) #        25f
reaction(  "SiHCl2  +  H2 => SiH2Cl2  +  H",
[2.19E+05, 2.39, (14800.0, 'cal/mol')]) #        25b
reaction(  "Si2Cl6  =>  SiCl2  +  SiCl4    ",
[1.20E+12, 0.47, (48300.0, 'cal/mol')]) #        26f
```

```
reaction(  "SiCl2  +  SiCl4 => Si2Cl6",  [3.72E+01,
3.03, (13000.0, 'cal/mol')]) #         26b
reaction(  "Si2HCl5  =>  SiCl2  +  SiHCl3",
[6.17E+11, 0.48, (45500.0, 'cal/mol')]) #         27f
reaction(  "SiCl2  +  SiHCl3 => Si2HCl5",  [3.98E+01,
3.01, (12000.0, 'cal/mol')]) #         27b
reaction(  "Cl2HSiSiHCl2  =>  SiCl2  +  SiH2Cl2    ",
[1.29E+11, 0.65, (48400.0, 'cal/mol')]) #         28f
reaction(  "SiCl2  +  SiH2Cl2 => Cl2HSiSiHCl2",
[1.20E+01, 3.16, (15300.0, 'cal/mol')]) #         28b
reaction(  "Cl3SiSiClH2  =>  SiCl2  +  SiH2Cl2    ",
[1.20E+11, 0.66, (43400.0, 'cal/mol')]) #         29f
reaction(  "SiCl2  +  SiH2Cl2 => Cl3SiSiClH2",
[4.07E+00, 3.24, (9400.0, 'cal/mol')]) #         29b
reaction(  "Cl3SiSiClH2  =>  SiHCl  +  SiHCl3    ",
[6.92E+10, 0.62, (46600.0, 'cal/mol')]) #         30f
reaction(  "SiHCl  +  SiHCl3 => Cl3SiSiClH2",
[1.58E+01, 2.99, (1800.0, 'cal/mol')]) #         30b
reaction(  "Si2HCl5  =>  SiHCl  +  SiCl4    ",
[1.51E+11, 0.6, (51000.0, 'cal/mol')]) #         31f
reaction(  "SiHCl  +  SiCl4 => Si2HCl5",  [1.58E+02,
2.93, (4900.0, 'cal/mol')]) #         31b
reaction(  "SiHCl  +  SiHCl3  =>  Si2Cl4  +  H2",
[1.29E+01, 3.24, (8000.0, 'cal/mol')]) #         32f
reaction(  "Si2Cl4  +  H2 => SiHCl  +  SiHCl3",
[1.29E+04, 2.36, (6200.0, 'cal/mol')]) #         32b
reaction(  "Si2Cl4  =>  SiCl2  +  SiCl2    ",
[1.38E+24, -2.92, (24900.0, 'cal/mol')]) #         33f
reaction(  "SiCl2  +  SiCl2 => Si2Cl4",  [3.72E+13, -
0.23, (400.0, 'cal/mol')]) #         33b

#-----------------------------------------------
#partie espèce chlorosiliciees reprise des travaux de de
Jong et al. [De Jong 1995]

reaction(  "CH3SiCl3  <=> CH3 + SiCl3",  [7.6E+14,
0, (69312.0, 'cal/mol')])                    #1
reaction(  "SiHCl3   + H <=> SiCl3  + H2",
[2.47E+12, 0.0, (2543.5, 'cal/mol')])     #2
reaction(  "SiHCl3  <=> SiCl2 + HCl    ",  [2.6E+11,
0.0, (47000.0, 'cal/mol')])      #3
reaction(  "SiCl4   + H <=> SiCl3  + HCl",  [1.5E+12,
0.0, (3400.0, 'cal/mol')])        #4
reaction(  "H + H <=> H2",  [2.95E+18, -1.0, (0.0,
'cal/mol')])                                #5
reaction(  "CH4 + H <=> CH3 + H2",  [1.259E+14,
0.0, (11900.0, 'cal/mol')])                 #6
reaction(  "CH4 <=> CH3 + H",  [1.413E+17, 0.0,
(88400.0, 'cal/mol')])                              #7
reaction(  "CH3 + CH3 <=> C2H6",  [8.913E+12, 0.0,
(0.0, 'cal/mol')])                          #8
#reaction(  "C2H6 + H  <=> C2H5 + H2",  [5.4E+2,
3.5, (5210.0, 'cal/mol')])                  #9

#-----------------------------------------------
#espèces chlorosiliciees reprise des travaux de Ge et
Gordon [Ge 2007 B][Ge 2010]

#reaction(    "CH3SiCl3  <=> CH2SiCl2 + HCl    ",
[2.16E+14, 0.09623, (84696.0, 'cal/mol')]) #         1
#reaction(  "CH3SiCl3  <=> CH3Cl + SiCl2    ",
[4.77E+14, 0.000084403, (111750.0, 'cal/mol')]) #
2
#reaction(  "Cl  + H2 <=> HCl   + H",  [4.60E+08,
1.7685, (5524.6, 'cal/mol')]) #         3
#reaction(  "Cl  + HCl <=> Cl2   + H",  [5.35E+09,
1.3564, (48946.0, 'cal/mol')]) #         4
#reaction(  "CH3  + H2 <=> CH4   + H",  [1.73E+02,
3.0719, (8647.0, 'cal/mol')]) #         5
#reaction(  "CH3  + H <=> CH2   + H2",  [1.32E+08,
1.7925, (13542.0, 'cal/mol')]) #         6
#reaction(  "CH3  + CH3 <=> CH2   + CH4",
[9.97E+03, 3.1952, (15105.0, 'cal/mol')]) #         7
#reaction(  "CH3  + HCl <=> CH3Cl   + H",
[1.14E+04, 2.4599, (30088.0, 'cal/mol')]) #         8
#reaction(  "CH3  + HCl <=> CH4   + Cl",  [5.62E+03,
2.5691, (838.3, 'cal/mol')]) #         9
#reaction(  "CH3Cl  + H2 <=> CH4   + HCl",
[4.54E+05, 2.5656, (86907.0, 'cal/mol')]) #         10
#reaction(  "CH2Cl  + HCl <=> CH2Cl2   + H",
[1.22E+03, 2.6301, (33185.0, 'cal/mol')]) #         11
#reaction(  "C2H6  <=> C2H4 + H2    ",  [3.79E+11,
0.80111, (123890.0, 'cal/mol')]) #         12
#reaction(  "C2H6  <=> C2H4 + H2    ",  [2.09E+12,
0.71133, (117710.0, 'cal/mol')]) #         13
#reaction(  "C2H6  + H <=> C2H5   + H2",
[4.71E+08, 1.8006, (10138.0, 'cal/mol')]) #         14
#reaction(  "C2H5  <=> C2H4 + H    ",  [1.58E+10,
0.91881, (38293.0, 'cal/mol')]) #         15
#reaction(  "C2H4  <=> CH2C + H2    ",  [4.39E+12,
0.79354, (95665.0, 'cal/mol')]) #         16
#reaction(  "CH2C  <=> C2H2      ",  [7.56E+12,
0.10199, (2035.6, 'cal/mol')]) #         17
#reaction(  "C2H4  <=> C2H2 + H2    ",  [3.13E+12,
0.6735, (109190.0, 'cal/mol')]) #         18
#reaction(  "C2H4  + H <=> C2H3   + H2",
[4.76E+08, 1.7354, (16356.0, 'cal/mol')]) #         19
#reaction(  "C2H3  <=> C2H2 + H    ",  [5.00E+12,
0.44018, (41864.0, 'cal/mol')]) #         20
#reaction(  "C2H3  + CH4 <=> C2H4   + CH3",
[1.35E+03, 3.062, (12004.0, 'cal/mol')]) #         21
#reaction(  "C2H3  + C2H6 <=> C2H4   + C2H5",
[2.01E+01, 3.4648, (8426.0, 'cal/mol')]) #         22
#reaction(  "C2H2  + H <=> C2H   + H2",  [3.71E+10,
1.452, (33772.0, 'cal/mol')]) #         23
#reaction(  "C2H6  + CH3 <=> C2H5   + CH4",
[6.51E+02, 3.3756, (13528.0, 'cal/mol')]) #         24
#reaction(  "C2H6  + CH2 <=> C2H5   + CH3",
[1.13E+04, 2.9827, (9501.8, 'cal/mol')]) #         25
#reaction(  "C2H4  + HCl <=> C2H5Cl    ",
[2.14E+03, 2.675, (42149.0, 'cal/mol')]) #         26
#reaction(  "C2H2  + HCl <=> C2H3Cl    ",
[8.02E+05, 2.0592, (47442.0, 'cal/mol')]) #         27
#reaction(  "C2H5  + HCl <=> C2H5Cl   + H",
[9.12E+01, 2.8373, (27548.0, 'cal/mol')]) #         28
#reaction(  "C2H5  + HCl <=> C2H6   + Cl",
[4.87E+02, 2.6872, (-1077.7, 'cal/mol')]) #         29
#reaction(  "C2H3  + HCl <=> C2H3Cl   + H",
[9.21E+01, 3.0644, (21894.0, 'cal/mol')]) #         30
#reaction(  "C2H3  + HCl <=> C2H4   + Cl",
[2.44E+03, 2.7077, (-2046.7, 'cal/mol')]) #         31
#reaction(  "CH2  + HCl <=> CH3   + Cl",  [9.82E+03,
2.9041, (-1148.0, 'cal/mol')]) #         32
#reaction(  "CH2  + HCl <=> CH2Cl   + H",
[1.90E+04, 2.6261, (24404.0, 'cal/mol')]) #         33
#reaction(  "SiCl2  + SiCl4 <=> Si2Cl6    ",
[3.28E+00, 3.2745, (15233.0, 'cal/mol')]) #         34
#reaction(  "SiCl4  + H2 <=> SiHCl3   + HCl",
[2.63E+05, 2.578, (59920.0, 'cal/mol')]) #         35
#reaction(  "SiCl3  + H2 <=> SiHCl3   + H",
[1.92E+04, 2.6699, (15547.0, 'cal/mol')]) #         36
#reaction(  "SiCl3  + H2 <=> SiHCl2   + HCl",
[2.55E+03, 2.76, (45505.0, 'cal/mol')]) #         37
```

```
#reaction(  "SiCl3  + HCl <=> SiCl4   + H",
[1.32E+03, 2.8027, (16241.0, 'cal/mol')]) #        38
#reaction(  "SiCl3  + HCl <=> SiHCl3   + Cl",
[2.26E+02, 3.1298, (6432.1, 'cal/mol')]) #        39
#reaction(  "SiCl2  + H2 <=> SiH2Cl2    ",
[7.67E+01, 3.0397, (36247.0, 'cal/mol')]) #        40
#reaction(  "SiCl2  + H2 <=> SiHCl   + HCl",
[2.66E+03, 2.6533, (31391.0, 'cal/mol')]) #        41
#reaction(  "SiCl2  + H2 <=> SiHCl2   + H",
[4.51E+04, 2.7647, (50428.0, 'cal/mol')]) #        42
#reaction(  "SiCl2  + HCl <=> SiCl3   + H",
[1.13E+03, 2.9213, (38121.0, 'cal/mol')]) #        43
#reaction(  "SiHCl3  <=> SiCl2 + HCl    ",  [6.60E+13,
0.22599, (69251.0, 'cal/mol')]) #        44
#reaction(  "SiH2Cl2  <=> SiHCl + HCl    ",
[9.80E+13, 0.14814, (71220.0, 'cal/mol')]) #        45
#reaction(  "SiHCl3  + H2 <=> SiH2Cl2   + HCl",
[2.07E+04, 2.5901, (60077.0, 'cal/mol')]) #        46
#reaction(  "SiHCl2  + H2 <=> SiH2Cl2   + H",
[4.19E+03, 2.8705, (15279.0, 'cal/mol')]) #        47
#reaction(  "SiHCl2  + HCl <=> SiHCl3   + H",
[4.67E+01, 3.2188, (14407.0, 'cal/mol')]) #        48
#reaction(  "SiHCl2  + HCl <=> SiH2Cl2   + Cl",
[3.31E+02, 3.1958, (5890.9, 'cal/mol')]) #        49
#reaction(  "SiHCl  + H2 <=> SiH3Cl    ",  [9.42E+03,
2.4216, (16122.0, 'cal/mol')]) #        50
#reaction(  "SiHCl  + HCl <=> SiHCl2   + H",
[2.87E+03, 2.6709, (21253.0, 'cal/mol')]) #        51
#reaction(  "SiCl3  + CH4 <=> CH3SiCl3   + H",
[8.38E+00, 3.6592, (41368.0, 'cal/mol')]) #        52
#reaction(  "SiCl3  + CH4 <=> SiHCl3   + CH3",
[1.18E+02, 3.853, (18998.0, 'cal/mol')]) #        53
#reaction(  "SiCl3  + CH3 <=> SiCl2   + CH3Cl",
[4.82E+02, 2.9259, (3240.4, 'cal/mol')]) #        54
#reaction(  "SiCl3  + CH3 <=> SiHCl3   + CH2",
[2.01E+04, 3.1409, (22254.0, 'cal/mol')]) #        55
#reaction(  "SiCl2  + CH4 <=> CH3SiHCl2    ",
[2.28E+00, 3.5509, (64052.0, 'cal/mol')]) #        56
#reaction(  "CH2SiCl2  + H2 <=> CH3SiHCl2    ",
[2.28E+03, 2.6569, (27709.0, 'cal/mol')]) #        57
#reaction(  "CH3SiHCl2  <=> CH2SiHCl + HCl    ",
[5.06E+11, 0.68928, (80793.0, 'cal/mol')]) #        58
#reaction(  "CH3SiCl2  + H2 <=> CH3SiHCl2   + H",
[4.19E+01, 3.4236, (12998.0, 'cal/mol')]) #        59
#reaction(  "CH2SiCl3  + H2 <=> CH3SiCl3   + H",
[6.29E+00, 3.2915, (8473.9, 'cal/mol')]) #        60
#reaction(  "CH3  + CH3SiCl3 <=> CH4   +
CH2SiCl3",  [1.09E+01, 3.7057, (11100.0, 'cal/mol')])
#        61
#reaction(  "CH3  + CH3SiCl3 <=> CH3Cl   +
CH3SiCl2",  [1.31E+04, 2.8424, (34010.0, 'cal/mol')])
#        62
#reaction(  "SiCl3  + CH3SiCl3 <=> SiHCl3   +
CH2SiCl3",  [2.33E+01, 3.6213, (16619.0, 'cal/mol')])
#        63
#reaction(  "SiCl3  + CH3SiCl3 <=> SiCl4   +
CH3SiCl2",  [5.26E+05, 2.4368, (22645.0, 'cal/mol')])
#        64
#reaction(  "H  + CH3SiCl3 <=> HCl   + CH3SiCl2",
[1.46E+09, 1.639, (21188.0, 'cal/mol')]) #        65
#reaction(  "Cl  + CH3SiCl3 <=> HCl   + CH2SiCl3",
[2.30E+07, 2.1212, (5333.0, 'cal/mol')]) #        66
#reaction(  "CH3SiCl2  <=> H + CH2SiCl2    ",
[6.11E+10, 0.90879, (73911.0, 'cal/mol')]) #        67
#reaction(  "CH3SiCl3  <=> CH3SiCl + Cl2    ",
[2.39E+13, 0.39617, (136580.0, 'cal/mol')]) #        68
#reaction(  "CH3SiCl  + H2 <=> CH3SiH2Cl    ",
[2.36E+03, 2.3555, (21770.0, 'cal/mol')]) #        69
#reaction(  "CH3SiCl  + HCl <=> CH3SiHCl2    ",
[1.80E+02, 2.7458, (5349.1, 'cal/mol')]) #        70
#reaction(  "SiHCl2  <=> SiCl2 + H    ",  [1.15E+15,
0.086601, (48147.0, 'cal/mol')]) #        71
#reaction(  "SiHCl  + HCl <=> SiH2Cl   + Cl",
[1.41E+06, 2.0933, (47926.0, 'cal/mol')]) #        72
#reaction(  "SiCl2  + HCl <=> SiHCl2   + Cl",
[3.78E+04, 2.5286, (59415.0, 'cal/mol')]) #        73
#reaction(  "C2H2  + H2 <=> C2H3   + H",
[6.43E+07, 1.7201, (72339.0, 'cal/mol')]) #        74
#reaction(  "C2H4  + H2 <=> C2H5   + H",
[4.28E+05, 2.6086, (71734.0, 'cal/mol')]) #        75
#reaction(  "C2H4  + C2H4 <=> C2H3   + C2H5",
[8.12E+03, 3.2676, (77617.0, 'cal/mol')]) #        76
#reaction(  "C2H2  + C2H6 <=> C2H3   + C2H5",
[3.53E+04, 3.0271, (67414.0, 'cal/mol')]) #        77
#reaction(  "CH3SiCl3  <=> CH3 + SiCl3    ",
[2.86E+18, -0.83049, (93441.0, 'cal/mol')]) #
WTS1
#reaction(  "CH3SiCl3  <=> CH2SiCl3 + H    ",
[8.35E+14, 0.084848, (102820.0, 'cal/mol')]) #
WTS2
#reaction(  "CH3SiCl3  <=> CH3SiCl2 + Cl    ",
[1.51E+14, 0.26459, (100810.0, 'cal/mol')]) #
WTS3
#reaction(  "CH3SiCl3  <=> CHSiCl3 + H2    ",
[4.95E+19, -1.3372, (121710.0, 'cal/mol')]) #
WTS4
#reaction(  "H2  <=> H + H    ",  [2.37E+12, 0.74525,
(100750.0, 'cal/mol')]) #        WTS5
#reaction(  "HCl  <=> H + Cl    ",  [1.47E+14,
0.12537, (97628.0, 'cal/mol')]) #        WTS6
#reaction(  "Cl2  <=> Cl + Cl    ",  [1.71E+14, -
0.10398, (55661.0, 'cal/mol')]) #        WTS7
#reaction(  "CH4  <=> CH3 + H    ",  [3.22E+18, -
0.58626, (106860.0, 'cal/mol')]) #        WTS8
#reaction(  "C2H6  <=> CH3 + CH3    ",  [1.52E+26, -
2.4678, (92362.0, 'cal/mol')]) #        WTS9
#reaction(  "CH3  <=> CH2 + H    ",  [3.65E+17, -
0.27798, (111240.0, 'cal/mol')]) #        WTS10
#reaction(  "C2H5  <=> CH2 + CH3    ",  [7.65E+13,
0.76339, (101580.0, 'cal/mol')]) #        WTS11
#reaction(  "C2H6  <=> C2H5 + H    ",  [1.12E+15,
0.34431, (102600.0, 'cal/mol')]) #        WTS12
#reaction(  "C2H4  <=> C2H3 + H    ",  [3.99E+12,
0.95283, (107840.0, 'cal/mol')]) #        WTS13
#reaction(  "SiCl2  + SiCl4 <=> SiCl3   + SiCl3",
[2.81E+03, 2.8101, (43652.0, 'cal/mol')]) #
WTS14
#reaction(  "Si2Cl5  <=> SiCl2 + SiCl3    ",
[5.95E+14, 0.014862, (26613.0, 'cal/mol')]) #
WTS15
#reaction(  "Si2Cl4  <=> SiCl2 + SiCl2    ",
[4.21E+31, -4.9725, (17159.0, 'cal/mol')]) #
WTS16
#reaction(  "Si2Cl6  <=> SiCl3 + SiCl3    ",
[2.48E+20, -1.1801, (76176.0, 'cal/mol')]) #
WTS17
#reaction(  "SiCl3  <=> SiCl2 + Cl    ",  [7.83E+15, -
0.40735, (62369.0, 'cal/mol')]) #        WTS18
#reaction(  "SiCl4  <=> SiCl3 + Cl    ",  [1.51E+14,
0.28296, (101780.0, 'cal/mol')]) #        WTS19
#reaction(  "SiHCl3  <=> SiCl3 + H    ",  [3.53E+16, -
0.47067, (92881.0, 'cal/mol')]) #        WTS20
```

```
#reaction(  "SiHCl3  <=> SiHCl2 + Cl    ",  [3.87E+16,
-0.43084, (103740.0, 'cal/mol')]) #         WTS21
#reaction(  "SiH2Cl2  <=> SiH2Cl + Cl    ",
[2.19E+14, 0.15748, (101680.0, 'cal/mol')]) #
WTS22
#reaction(  "SiH2Cl2  <=> SiHCl2 + H    ",
[5.19E+16, -0.42111, (92309.0, 'cal/mol')]) #
WTS23
#reaction(  "SiCl2  + CH4 <=> SiHCl2   + CH3",
[1.42E+04, 2.7388, (55351.0, 'cal/mol')]) #
WTS24
#reaction(  "CH2SiCl3  <=> CH2 + SiCl3    ",
[1.08E+15, 0.31554, (106300.0, 'cal/mol')]) #
WTS25
#reaction(  "CH2SiCl3  <=> CH2SiCl2 + Cl    ",
[2.40E+18, -1.5122, (77811.0, 'cal/mol')]) #
WTS26
#reaction(  "CH3SiCl2  <=> CH3 + SiCl2    ",
[3.89E+32, -4.8013, (52792.0, 'cal/mol')]) #
WTS27

#-----------------------------------------------
#recombinaison de SiCl2 -reprise du mecanisme de
Moscatelli et al. [Moscatelli 2009]


##reaction(  "SiCl2   +  SiCl2 => Si2Cl4",  [1.80E+09,
2, (1900.0, 'cal/mol')])    # P1f
##reaction(  "Si2Cl4  => SiCl2  +  SiCl2",  [1.35E+09,
2, (44000.0, 'cal/mol')])    # P1b
#reaction(  "Si2Cl4  + SiCl2 => Si3Cl6t",  [3.02E+14,
2, (00.0, 'cal/mol')])    # P2f
#reaction(  "Si3Cl6t  => Si2Cl4 + SiCl2",  [2.51E+15,
2, (5500.0, 'cal/mol')])    # P2b
#reaction(  "Si3Cl6  + SiCl2 => Si4Cl8",  [3.79E+14,
2, (00.0, 'cal/mol')])    # P3f
#reaction(  "Si4Cl8  => Si3Cl6 + SiCl2",  [3.14E+15,
2, (14800.0, 'cal/mol')])    # P3b
#reaction(  "Si2Cl4  + Si2Cl4 => Si4Cl8",  [3.88E+14,
2, (00.0, 'cal/mol')])    # P4f
#reaction(  "Si4Cl8  => Si2Cl4 + Si2Cl4",  [3.21E+15,
2, (21000.0, 'cal/mol')])    # P4b
#reaction(  "Si4Cl8  + SiCl2 => Si5Cl10",  [4.39E+13,
2, (00.0, 'cal/mol')])    # P5f
#reaction(  "Si5Cl10  => Si4Cl8 + SiCl2",  [3.63E+15,
2, (15400.0, 'cal/mol')])    # P5b
#reaction(  "Si5Cl10  + SiCl2 => Si6Cl12",
[4.70E+14, 2, (00.0, 'cal/mol')])    # P6f
#reaction(  "Si6Cl12  => Si5Cl10 + SiCl2",
[3.89E+15, 2, (17900.0, 'cal/mol')])    # P6b

#reaction(  "Si3Cl6  => Si3Cl6c  ",  [2.91E+09, 2,
(12000.0, 'cal/mol')])    # C1
#reaction(  "Si3Cl6c  => Si3Cl6  ",  [4.68E+10, 2,
(30000.0, 'cal/mol')])    # C1
#reaction(  "Si4Cl8  => Si4Cl8c  ",  [1.94E+14, 2,
(00.0, 'cal/mol')])    # C2
#reaction(  "Si4Cl8c  => Si4Cl8  ",  [1.89E+09, 2,
(46000.0, 'cal/mol')])    # C2
#reaction(  "Si5Cl10  => Si5Cl10c  ",  [1.94E+14, 2,
(00.0, 'cal/mol')])    # C3

#reaction(  "Si3Cl6c  => SiCl3SiClSiCl2  ",
[4.49E+08, 2, (26900.0, 'cal/mol')])    # B1
#reaction(  "Si4Cl8c  => SiCl3SiClSi2Cl4  ",
[2.70E+08, 2, (26900.0, 'cal/mol')])    # B2
#reaction(  "SiCl3SiClSiCl2  + SiCl2 => Si4Cl8s",
[3.79E+14, 2, (00.0, 'cal/mol')])    # B3f
#reaction(  "Si4Cl8s  => SiCl3SiClSiCl2 + SiCl2",
[3.13E+15, 2, (11400.0, 'cal/mol')])    # B3b
#reaction(  "Si4Cl8s  => Si4Cl8t  ",  [2.50E+09, 2,
(8900.0, 'cal/mol')])    # B4f
#reaction(  "Si4Cl8t  => Si4Cl8s  ",  [1.45E+09, 2,
(2400.0, 'cal/mol')])    # B4b
#reaction(  "SiCl3SiClSiCl2  + SiCl2 => Si4Cl8t",
[3.79E+14, 2, (00.0, 'cal/mol')])    # B5f
#reaction(  "Si4Cl8t  => SiCl3SiClSiCl2 + SiCl2",
[3.13E+15, 2, (21400.0, 'cal/mol')])    # B5b
#reaction(  "Si4Cl8s  => (Si3Cl5)cSiCl3  ",
[1.92E+08, 2, (19300.0, 'cal/mol')])    # B6f
#reaction(  "(Si3Cl5)cSiCl3  => Si4Cl8s  ",
[9.12E+08, 2, (38000.0, 'cal/mol')])    # B6b
```

[Abraham 2009]	Abraham G. (2009) « Etude et développement d'une méthode d'analyse par spectroscopie infrarouge appliquée à la pyrolyse d'hydrocarbures en conditions supercritiques et transitoires », thèse de l'Université d'Orléans n° d'ordre 1865
[Acheson 1893]	Acheson E. G. (1893)., Brevet US492767
[Akebono]	http://www.akebono-brake.com/motorsports/en/high_end/, consulté le 07/08/14
[Alcott 2000]	Alcott, G.; Van Mol, T. & Spee, K. (2000), 'Evaluation of chemometric models in an FTIR study of the gas phase during atmospheric-pressure CVD of tin oxide thin films', *Chemical Vapor Deposition* **6**(5), 261-268.
[Allendorf 1991]	Allendorf M.D. and Knee R. J., (1991). "A model of SiC CVD", *J. ectrochem. Soc.*, 138, 841-852
[Allendorf 1994]	M. D. Allendorf, T. H. Osterheld and C. F. Melius. 1994. The decomposition of methyltrichlorosilane: studies in a high-temperature flow reactor. Materials Research Society, 334
[Allendorf]	http://www.sandia.gov/HiTempThermo/ decembre 2012
[Alotta 2008]	D. Alotta (2008) "Modélisation globale d'un procédé CVD-CVI : application à l'élaboration de composites à base de bore et de carbone", mémoire de fin d'études, document interne LCTS
[Andersson 2002]	Andersson J., Helander T., Höglund L., Shi P., Sundman B., (2002), "Thermo-Calc and Dictra", Calphad (26) 273-312.
[Anzalone 2009]	Anzalone, R.; Severino, A.; Damarrigo, G.; Bongiorno, C.; Abbondanza, G.; Foti, G.; Saddow, S. & La Via, F. (2009), 'Heteroepitaxy of 3C-SiC on different on-axis oriented silicon substrates', *Journal of Applied Physics* **105**(8), -
[Araki 2002]	Araki, H.; Noda, T.; Yang, W. & Kohyama, A. (2002), 'Homogeneity and flexural properties of SiC/SiC composites prepared by method ', *Journal of Nuclear Materials , 307-311, Part 2*, 1210 - 1214
[Aubry 2002]	O. Aubry (2002), "Etude des précurseurs gazeux de couches minces en carbone déposées à partir de phases gazeuses activés thermiquement et par plasma", thèse n° d'ordre, Université d'Orléans
[Bausal 2014]	Bansal N. P., Lamon J., (2015) "Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology", Edition John Wiley & Sons, 712 pages, p228
[Becker 1998 II]	Becker, A. & Hüttinger, K. (1998), 'Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon II – pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime ', *Carbon* 36(3), 177 - 199.
[Becker 1998 III]	Becker, A. & Hüttinger, K. (1998), 'Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon III – pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime ', *Carbon* 36(3), 201-211
[Becker 1998 IV]	Becker, A. & Hüttinger, K. (1998), 'Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon IV – pyrocarbon deposition from methane in the low

	temperature regime ', *Carbon* **36**, 225
[Becker 1998]	Becker, A. & Hüttinger, K. (1998), 'Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – III " pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime ', Carbon, Volume 36, Issue 3, 201-211
[Benzinger 1999]	Benzinger, W. & Hüttinger, K. (1999), 'Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon-IV. Investigation of methane/hydrogen mixtures ', *Carbon* 37(6), 931 - 940.
[Berzelius 1824]	Berzelius J. (1824), "Untersuchungen über die Flussspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen", *Ann. Phys*. 77, 169
[Besmann 1992]	Besmann, T. M.; Sheldon, B. W.; Moss, T. S. & Kaster, M. D. (1992), 'Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilane', *Journal of the American Ceramic Society* **75**(10), 2899--2903.
[Bloem 1978]	Bloem J. and Giling L.J., « Mechanism of the chemical Vapor Deposition of Sicilicon", Current topics in material science, Vol. 1, ed. Kaldis, E., [North-Holland Publishing], 1978
[Bloem 1982]	Bloem J. (1982), 'Orientation dependent desorption in crystal growth from the vapour', *Journal of Crystal Growth* **58**(3), 650-652.
[Boisselier 2013]	G. Boisselier. « Dépôt chimique en phase vapeur de carbures de chrome, de silicium et d'hafnium assisté par injection liquide pulsée » Thèse de docteur de l'Université de Toulouse, 2013. p14-15
[Boo 1995]	Boo J-H., Yu K-S., Kim Y., Yeon S.H., Jung I.N., « Growth of cubic SiC films using 1,3-disilabutane. », *Chem. Master.* (1995) 7, 694-698
[Boostec 2012]	https://www.mersen.com/fileadmin/user_upload/pdf/ht/21-carbure-silicium-sic-boostec-mersen.pdf, consulté le 12/01/2015
[Bouillon 2014]	Bouillon F., Candeau A., Dupé F., Mecuson G., Metge P., EtchartSalas R.. "Développement et certification d'un échappement de turboréacteur en CMC pour l'aviation civil » CM-19-899 présenté à la conférence « Matériaux 2014 », Montpellier 24-28 Novembre 2014
[Brennfleck 1999]	Brennfleck, K.; Schneweis, S. & Weiss, R. (1999), 'In-situ-spectroscopic monitoring for SIC-CVD process control', *J. Phys. IV France* **09**(#PR8#), Pr8-1041-Pr8-1048.
[Buff 1857]	Buff H. and Wöhler F., (1857) "Ueber neue Verbindungen des Siliciums", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, Volume 104, Issue 1, pages 94–109
[Burkat]	http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html janvier 2013
[Cadi 2012]	Cadi (2012), "Etude théorique de la réactivité de mélanges de chlorosilanes et hydrocarbures en vue de la préparation de SiC par dépôt chimique", rapport interne LCTS
[Cagliostro 1993 I]	Cagliostro, D. E. & Riccitiello, S. R. (1993), 'Model for the formation of silicon carbide from the pyrolysis of dichlorodimethylsilane in hydrogen: I, silicon formation from chlorosilanes', *Journal of the American Ceramic Society* **76**(1), 39-48.
[Cagliostro 1993 I]	Cagliostro, D. E. & Riccitiello, S. R. (1993), 'Model for the formation of silicon carbide from the pyrolysis of dichlorodimethylsilane in hydrogen: I, silicon formation from chlorosilanes', *Journal of the American Ceramic Society* **76**(1), 39-48.

[Cagliostro 1993 II]	Cagliostro, D. E. & Riccitiello, S. R. (1993), 'Model for the formation of silicon carbide from the pyrolysis of dichlorodimethylsilane in hydrogen: II, silicon carbide formation from silicon and methane', *Journal of the American Ceramic Society* **76**(1), 49-53.
[Camassel 2012]	J. Camassel & S. Contreras (10 aout 2012) « Matériaux semiconducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC) », *Techniques de l'ingénieur*, E1990.
[Carlsson 1985]	Carlsson J . O., (1985) "Processes in interfacial zones during chemical vapour deposition: Aspects of kinetics, mechanisms, adhesion and substrate atom transport", *Thin Solid Fims*, Volume 130, Issues 3–4, Pages 261–282
[Carré 2007]	F. Carré, C. Renault, P. Anzieu, P. Brossard, P. Yvon (2007), "Outlook on generation IV nuclear systems and related materials and challenge, in: Materials Issues for Generation IV System, Springer
[Castel 1999]	Castel D., Calvel B., Lamy P.L., Dohlen K. and Bougoin M. (1999) "Monolithic SiC telescope of the OSIRIS Narrow-Angle Camera for the cometary mission ROSETTA", Proc. SPIE 3785, Advanced Telescope Design, Fabrication, and Control, 56 (October 29, 1999)
[Cavalier 2009]	Cavalier J.C., Berdoyes I., Bouillon E., (2/2009), « Composites in aerospace industry », *Industrial ceramics*, Vol. 29, 119-126
[Cavallotti 2014]	Cavallotti, C.; Rossi, F.; Ravasio, S. & Masi, M. (2014), 'A kinetic analysis of the growth and doping kinetics of the SiC chemical vapor deposition process', *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53(22), 9076-9087.
[Chanson 2015]	C. Chanson (2015), « Optimisation de la liaison interfaciale dans les composites à matrice céramique renforcés par des fibres Hi-Nicalon S », Thèse de doctorat, No. d'ordre, Université de Bordeaux 1
[Charles 1996]	Charles Hunter E., Verbiest D. (1996) brevet US 5723391 A
[Cheng 2005]	Q-M. Cheng, L. V. Interrante, M. Lienhard, Q Shen, Z. Wu, (2005) "Methylene-bridged carbosilanes and polycarbosilanes as precursors to silicon carbide—from ceramic composites to SiC nanomaterials", Journal of the European Ceramic Society, Volume 25, Issues 2–3, , Pages 233-241
[Chin 1977]	J. Chin, P.K. Gantzel, R.G. Hudson (1977) "The structure of chemical vapor deposited silicon carbide, Thin Solid Films", Volume 40, Pages 57-72,
[Choi 1992]	Choi, B. J.; Jeun, S. H. & Kim, D. R. (1992), 'The effects of C3H8 on the chemical vapor deposition of silicon carbide in the CH3SiCl3 + H2 system', *Journal of the European Ceramic Society* **9**(5), 357-363.
[Choi 1997]	Choi, B.; Park, D. & Kim, D. (1997), 'Chemical vapour deposition of silicon carbide by pyrolysis of methylchlorosilanes', *Journal of Materials Science Letters* **16**(1), 33-36.
[Chollon 2007]	G. Chollon, (2007), "Structural and textural analyses of SiC-based and carbon CVD coatings by Raman Microspectroscopy", Thin solid films,ICMCTF 2007 International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films N°34, San Diego, California , ETATS-UNIS, vol. 516, n° 2-4, pp. 388-396
[Chowdhury 2011]	Chowdhury, I.; Chandrasekhar, M.; Klein, P.; Caldwell, J. & Sudarshan, T. (2011), 'High growth rate 4H-SiC epitaxial growth using dichlorosilane in a hot-wall CVD reactor', *Journal of Crystal Growth* , **316** (1), 60-66.
[Choy 2003]	Choy, K. (2003), 'Chemical vapour deposition of coatings ', *Progress in Materials Science* **48**(2), 57 - 170.
[Christin 1979]	Christin F., "Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une

	nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température“, Thèse de docteur de l’université de Bordeaux I, France, 1979
[Christin 1980]	Christin F., Héraud L., Choury J.J., Naslain R. and Hagenmuller P. (1980) “in-depth chemical vapour deposition of SiC within porous carbon-carbon materials” *proceeding EuroCVD 3*, APRIL 16-18, NEUCHATEL, SWITZERLAND
[Chu 1992]	Chu, CH., Lu, YM. & Hon, MH (1992) “Growth characteristics of β-SiC by chemical vapour deposition”. J Mater Sci (1992) 27: 3883
[Clavaguera 1997]	Clavaguera-Mora M.T., Rodriguez-Viejo J., El Felk Z., Hurt E., Berberich S., Stoemenos J., Clavaguera N., (1997) « Growth of SiC films obtained by LPCVD », *Diamond and Related Materials* , 6, pp 1306-1310
[Comita 1997]	*P. Comita, D. Carlson, Y. Chang, K. Klinck, A. Waldhauer and R. Ranganathan (1997) “Analysis of condensed exhaust byproducts from atmospheric pressure silicon epitaxy” Chemical Vapor Deposition: Proc. 14th Int. Conf. EUROCVD-11, Paris, 1997, eds. M. D. Allendorf and C. Bernard (Electrochemical Society, Pennington) Electrochem. Soc. Proc. Vol. 97-25, p. 684.*
[Comita 1997]	Comita, P., Carlson, D., Cheng, Y., Klinck, K., Waldhauer, A., Ranganathan, R.(1997) *Electrochem. Soc. Proc.*, Ed: M. D. Allendorf and C. Berbard 25 (97), p. 684.
[Danielsson 2002]	Ö. Danielsson, A. Henry, E. Janzén, (2002) “Growth rate predictions of chemical vapor deposited silicon carbide epitaxial layers”, Journal of Crystal Growth, Volume 243, Issue 1, Pages 170-184
[Danielsson 2013]	Danielsson,Ö; Sukkaew, P.; Ojamäe, L.; Kordina, O. & Janzén, E. (2013), 'Shortcomings of CVD modeling of SiC today', *Theoretical Chemistry Accounts* **132**(11).
[Danielsson 2013]	Danielsson, Ö., Sukkaew, P., Ojamäe, L., Kordina, O. & Janzén, E. (2013), 'Shortcomings of CVD modeling of SiC today', *Theoretical Chemistry Accounts* **132**(11).
[Danielsson 2014]	Danielsson Ö., Kordina O. and Janzén E. (2014) “Simulations of SiC CVD - Perspectives on the need for surface reaction model improvements”, SILICON CARBIDE AND RELATED MATERIALS 2013, PTS 1 AND 2, Trans Tech Publications , 2014, Vol. 778-780, 218-221 p
[David 1997]	David P., Benazet J.D. “Procédé de densification d’une structure poreuse avec circulation de précurseur original et dispositif associé. » Brevet français n°97 029877, 1997.
[De Jong 1995]	De Jong F., Meyyappan M., and Roscoe D. – SRA D.J. Economou, J.I. Morrell, and N.R. Amundson (1995) “Transport phenomena studies via computational simulation in structural materials processing”
[De Persis 2001].	S. De Persis. « Cinétique chimique en phase homogène appliquée au dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse : évaluation des données, interprétation et réduction de systèmes complexes ». thèse de docteur de l’université de Perpignan, France. N°. 2001
[Delettrez 2008]	Delettrez S. « Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires bas pyrocarbone ou carbure de silicium », Thèse de docteur de l’Université de Bordeaux, France N°3723, 2008
[Delhaes 2002]	P. Delhaes (2002) , “Chemical vapor deposition and infiltration processes of

	carbon materials", Carbon, Volume 40, Issue 5, Pages 641-657,
[Descamps 1999]	C. Descamps (1999), "Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI) : application au SiC et au pyrocarbone", thèse n°, Université Bordeaux I
[Descamps 2001]	C. Descamps, G. L. Vignoles, O. Féron, J. Lavenac et F. Langlais, "Kinetic modelling of gas-phase decomposition of propane : Correlation with pyrocarbon deposition",J. Phys. IV France, 11 PR3 (2001) Pr3-101-Pr3-108
[Dhanaraj 2006]	Dhanaraj, G.; Chen, Y.; Chen, H.; Cai, D.; Zhang, H. & Dudley, M. (2007), 'Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide Epitaxial Films and Their Defect Characterization', *Journal of Electronic Materials* **36**(4), 332-339.
[Dietze 1984]	**Dietze**, W., **Doering**, E., **Glasow**, P., **Langheinrich**, W., **Ludsteck**, A., **Mader**, H., **Mühlbauer**, A., **Münch**, W.v., **Runge**, H., **Schleicher**, L., **Schnöller**, M., **Schulz**, M., **Sirtl**, E., **Uden**, E., **Zulehner**, W. **«** Technology of Si, Ge, and SiC / Technologie von Si, Ge und SiC" (1984), editors **Schulz**, M., **Weiss**, H., Condensed Matter. p405-406. ISBN 978-3-540-11474-1
[Dillon 1995]	Dillon, A. C.; Wise, M. L.; Robinson, M. B. & George, S. M. (1995), 'Adsorption and decomposition of trichlorosilane and trichlorogermane on porous silicon and Si(100)2×1 surfaces', *Journal of Vacuum Science & Technology A* **13**(1), 1-10.
[Dorval 1993]	N. Dorval (1993) « Analyse optique in situ de la phase gazeuse au cours du dépôt de carbure de silicium par décomposition thermique du mélange methyltrichlorosilane-hydrogene », thèse n°, Université Paris 11
[Drieux 2013]	P. Drieux, G. Chollon, S. Jacques, A. Allemand, D. Cavagnat, T. Buffeteau. 2013. Experimental Study of the chemical vapor deposition fron CH_3SiHCl_2/H_2. Article en presse
[Drieux 2013]	Drieux, P.; Chollon, G.; Jacques, S.; Allemand, A.; Cavagnat, D. & Buffeteau, T. (2013), 'Experimental study of the chemical vapor deposition from CH3SiHCl2/H2: Application to the synthesis of monolithic SiC tubes', *Surface and Coatings Technology* **230**, 137-144.
[Drieux 2013]	Drieux P., «Elaboration de tubes épais de SiC par CVD pour applications thermostructurales», Thèse de docteur de l'Université de Bordeaux I, France, 2013
[Dupel 1993]	Dupel, P. « CVD/CVI pulsee du pyrocarbone Application aux matériaux composites thermostructuraux », thèse de docteur de l'Université de Bordeaux, 1993
[Duval 2008]	Duval D. J., Risbud, S. H. , Shackelford J. F., (2008) "Mullite" from "Ceramic and Glass Materials : Structure, Properties and Processing", Springer US, **Shackelford,** James F**., Doremus**, Robert H., p27-39
[Eickhoff 1999]	Eickhoff, M.; Möller, H.; Kroetz, G.; V. Berg, J. & Ziermann, R. (1999), 'High temperature pressure sensor prepared by selective deposition of cubic silicon carbide on SOI substrates', *Sensors and Actuators, A: Physical* **74**(1), 56-59.
[ESA]	http://www.esa.int/spaceinimages/Keywords/Description/Hermes, consulté le 07/08/14
[Eversteyn 1974]	Eversteyn F.C., (february 1974), « Chemical Reaction Engineering in semiconductor industry", *Philips Research Reports*, 29, 45-66
[Fantozzi 2011]	Fantozzi G., Nièpce J.-C. et Le Gallet, S. (mars 2011) « Science &

	Technologies Céramiques »,Editeur EDP Sciences Collection hors collection, 834 pages, p529
[Fantozzi 2013]	Fantozzi G., Niepce J.-C., Bonnefont G., (2013) « Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications », Collection: Technique et Ingénierie, Dunod/L'Usine Nouvelle, 2013 - 512 pages – p92
[Fédou 1992]	Fédou R. « Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) isotherme et isobare. Etude de l'infiltration d'un pore rectiligne par diverses céramiques », thèse de docteur de l'université de Bordeaux, 1992
[Feron 1999]	Feron, O.; Langlais, F.; Naslain, R. & Thebault, J. (1999), 'On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane', *Carbon* **37**(9), 1343-1353.
[Feron 1999]	Feron, O.; Langlais, F. & Naslain, R. (1999), 'In-situ analysis of gas phase decomposition and kinetic study during carbon deposition from mixtures of carbon tetrachloride and methane', *Carbon* **37**(9), 1355-1361.
[Figueras 1991]	Figueras A., Garelik S., Rodriguez-Clemente R., Armas B., Combescure C. and Dupuy C., (1991) « A morphological and structural study of SiC layers obtained by LPCVD using tetramethylsilane », *Journal of Crystal Growth*, 110, 528-542
[Fiorucci 2007]	Fiorucci, A.; Moscatelli, D. & Masi, M. (2007), 'Homoepitaxial silicon carbide deposition processes via chlorine routes ', *Surface and Coatings Technology* **201** (22-23), 8825 - 8829.
[Fitzer 1986]	Fitzer E. and Gadow R. (1986) "Fiber reinforced silicon carbide", Am. Ceram. Soc. Bull., 65, 326-335
[Frazier 1893]	Frazier, B. W., *J. Franklin Inst.*, 1893, p. 287
[Fururama 1988]	Furumura, Y.; Doki, M.; Mieno, F.; Eshita, T.; Suzuki, T. & Maeda, M. (1988), 'Heteroepitaxial β-SiC on Si', *Journal of The Electrochemical Society* **135**(5), 1255-1260.
[Gamand 2013]	Gamand F. « Amplificateurs de puissance et convertisseurs dc/dc à base de gan pour des applications hyperfréquences » thèse de docteur de l'Université de Lilles, 2013
[Gansner 2000]	Gansner, E.R., North, S.C. (2000). An open graph visualization system and its applications to software engineering. Softw. Pract. Exper. **30**, 1203–1233, URL http://www.graphviz.org/.
[Ganz 1996]	Ganz, M.; Dorval, N.; Lefebvre, M.; Péalat, M.; Loumagne, F. & Langlais, F. (1996), 'In situ optical analysis of the gas phase during the deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane', *Journal of the Electrochemical Society* **143**(5), 1654-1661.
[GE 2007A]	Y. Ge and M. S. Gordon, F. Battaglia et R. O. Fox, "Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 1. Thermodynamics", The Journal of Physical Chemistry A 111, p. 1462 – 1474, 2007
[Ge 2007B]	Y. Ge and M. S. Gordon, F. Battaglia, R. O. Fox. 2007. Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 2. Reaction Paths and Transition States. The Journal of Physical Chemistry A, 111, 14675-1486.

[Ge 2010]	Y. Ge and M. S. Gordon, F. Battaglia, R. O. Fox. 2010. Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 3. Reaction Rate Constant Calculations. The Journal of Physical Chemistry A, **114**, 2384-2392.
[Golecki 1992]	Golecki I., Reidinger F., Marti J., « Single-crystalline, epitaxial cubic SiC films grown on (100) Si at 750°C by chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, (1992) Vol.60, N°14, 1703-1705
[Golecki 1997]	Golecki, I. (1997), "Recent Advances in Rapid Vapor-Phase Densification of High-Temperature Fiber-Matrix Composites", Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures - B: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 18, Issue 4, pp. 721--730.
[Goodwin 2003]	Goodwin, D.G. (2003). "An open source, extensible software suite for CVD process simulation". In M. Allendorff, F. Maury, F. Teyssandier, eds.,Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD 14, vol. 2003-08 of ECS Proceedings, pp. 155–162, The Electrochemical Society, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, USA, URL www.cantera.org.
[Gou 2010]	F. Gou, E. Neyts, M. Eckert, S. Tinck, and A. Bogaerts, (2010) "Molecular dynamics simulations of Cl+ etching on a Si(100) surface", Journal of Applied Physics, 107:11
[Gouadec 2001]	Gouadec G (2001), 'Analyse (Micro)-Mécanique Et (Nano)-Structurale De Solides Hétérogènes Par Spectroscopie Raman', thèse de docteur de l'Université de Rennes n° d'ordre 2493.
[Griffiths 1998]	Griffiths, S. K. & Nilson, R. H. (1998), 'Optimum Conditions for Composites Fiber Coating by Chemical Vapor Infiltration', *Journal of The Electrochemical Society* **145**(4), 1263-1272.
[Habuka 1996]	Habuka, H.; Nagoya, T.; Mayusumi, M.; Katayama, M.; Shimada, M. & Okuyama, K. (1996), 'Model on transport phenomena and epitaxial growth of silicon thin film in SiHCl3-H2 system under atmospheric pressure', *Journal of Crystal Growth* 169(1), 61-72.
[Habuka 2007]	Habuka H., Watanabe M., Nishida M., Sekiguchi T., « Polycrystalline silicon carbide film deposition using monomethylsilane and hydrogen chloride gases », *ECS Transactions*, (2007), Vol. 2, N°6, 69-81
[Hailei 2011]	Hailei, W.; Guosheng, S.; Ting, Y.; Guoguo, Y.; Lei, W.; Wanshun, Z.; Xingfang, L.; Yiping, Z. & Jialiang, W. (2011), 'High-quality homoepitaxial layers grown on 4H-SiC at a high growth rate by vertical LPCVD', *Journal of Semiconductors* **32**(4), 043005.
[Hall 2001]	M. A. Hall, C. Mui,and C. B. Musgrave, (2001) "DFT Study of the Adsorption of Chlorosilanes on the Si(100)-2 × 1 Surface", The Journal of Physical Chemistry B *105* (48), 12068-12075
[Hallin 1998]	Hallin, C.; Ivanov, I.; Egilsson, T.; Henry, A.; Kordina, O. & Janzèn, E. (1998), 'The material quality of CVD-grown SiC using different carbon precursors', *Journal of Crystal Growth* **183**(1-2), 163-174.
[Harris 1986]	Harris G.L., Jackson K.H., Felton G.J., Osborne K.R., Fekade K. and Spencer M.G., « Low-pressure growth of single-crystal silicon carbide », *Materials Letters* (1986) Vol. 4, N° 2

[Heinrich 2000]	J. Heinrich, S. Hemeltjen and G. Marx. 2000. Analytics of CVD processes in the deposition of SiC by methylchlorosilane. Mikrochimica Acta 133, 209-214
[Heinrich 2000]	J. Heinrich, S. Hemeltjen and G. Marx. 2000. “Analytics of CVD processes in the deposition of SiC by methylchlorosilane”. Mikrochimica Acta 133, 209-214
[Herakles 2015]	http://www.safran-medialibrary.com/, consulté en juin 2015
[Heurtevent 1996]	F. Heurtevent (1996) « Matériaux multicouches nanoséquencés (PyC/SiC)n. Application en tant qu’interphases dans les composites thermostructuraux », Thèse de doctorat, No. D’Ordre : 1476, Université Bordeaux 1
[Hillig 1988]	Hillig W.B. Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71 (), pp C96-99, 1988.
[Hopfe 1995]	V. Hopfe, H. Mosebach, M. Erhard and M. Meyer. 1995.In-situ FTIR emission spectroscopy in a technological environment: Chemical Vapour Infiltration (CVI) of SiC composites. Journal of Molecular Structure 347, 3331-342
[Hopfe 1995]	V. Hopfe, H. Mosebach, M. Erhard and M. Meyer. 1995.In-situ FTIR emission spectroscopy in a technological environment: Chemical Vapour Infiltration (CVI) of SiC composites. Journal of Molecular Structure 347, 3331-342
[Hüttinger 1998]	Hüttinger, K. J. (1998), CVD in Hot Wall Reactors—The Interaction Between Homogeneous Gas-Phase and Heterogeneous Surface Reactions. Chem. Vap. Deposition, 4: 151–158.
[Ikoma 1991]	Ikoma, K.; Yamanaka, M.; Yamaguchi, H. & Shichi, Y. (1991), ' Heteroepitaxial Growth of β - SiC on Si (111) by CVD Using a CH_3Cl - SiH_4 - H_2 Gas System’, *Journal of The Electrochemical Society* **138**(10), 3028-3031.
[Interrante 1995]	Interrante L.V., Whitmarsh C.W., Sherwood W. Fabrication of SiC matrix composites using a liquid polycarbosilane as the matrix source. Dans : High temperature ceramic matrix composites II. Ceram. Trans., Vol. 58, pp 111-118, 1995.
[Jefferson 2008]	G. Jefferson, K. A. Keller, R. S. Hay and R. J. Kerans (2008)‘Chapter 8 Oxide/Oxide Composites with Fiber Coatings’, from “Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their Applications”,Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Editor : Walter Krenkel, p 187–204
[Jeong 1995]	H. D. Jeong, S. Ryu, Y. S. Lee, S. Kim (1995) “A semi-empirical study of the chemisorbed state of benzene on Si(100)-(2 × 1)”, Surface Science, Volume 344, Issue 3, Pages L1226-L1230,
[Jonas 1995]	Jonas, S.; Ptak, W.; Sadowski, W.; Walasek, E. & Paluszkiewicz, C. (1995), 'FTIR in situ studies of the gas phase reactions in chemical vapor deposition of SiC', *Journal of the Electrochemical Society* **142**(7), 2357-2362.
[Jones 2002]	Jones, R.; Giancarli, L.; Hasegawa, A.; Katoh, Y.; Kohyama, A.; Riccardi, B.; Snead, L. & Weber, W. (2002), 'Promise and challenges of SiCf/SiC composites for fusion energy applications ', *Journal of Nuclear Materials* **307-311, Part 2**, 1057 - 1072.
[Josiek 1995]	Josiek, A. « CVD dans le système CH3SICL3/H2 : cinétiques experimentales de dépôt de SiC et SiC+Si, modelisation. » Thèse de docteur de l’Université de Bordeaux I, 1995

[Josiek 1996 A]	Josiek, A. & Langlais, F. (1996), 'Kinetics of CVD of stoichiometric and Si-excess SiC in the system MTS/H2 at medium decomposition of MTS', *Chemical Vapor Deposition* **2**(4), 141--146.
[Josiek 1996 B]	Josiek, A. & Langlais, F. (1996), 'Residence-time dependent kinetics of CVD growth of SiC in the MTS/H2 system', *Journal of Crystal Growth* **160**(3-4), 253-260.
[Josiek 1996 C]	Josiek, A.; Langlais, F. & Bourrat, X. (1996), 'A Study of the Transition between Growth of Stoichiometric and Silicon-Excess Silicon Carbide by CVD in the System MTS/H2', *Chemical Vapor Deposition* **2**(1), 17-21.
[Josiek 1996 D]	Josiek, A. (1996), 'Nonstoichiometry and nanocrystallization of silicon-rich silicon carbide deposited by chemical vapor deposition ', *Journal of Crystal Growth* **160**(3-4), 261 - 267.
[Jung 1997]	Jung, Y.-G.; Park, S.-W. & Choi, S.-C. (1997), 'Effect of CH4 and H2 on CVD of SiC and TiC for possible fabrication of SiC/TiC/C FGM', *Materials Letters* **30**(5-6), 339-345.
[Kajikawa 2003]	Kajikawa, Y.; Noda, S. & Komiyama, H. (2003), 'Mechanisms Controlling Preferred Orientation of Chemical Vapour Deposited Polycrystalline Films', *Solid State Phenomena* **93**, 411-416.
[Kalered 2013]	Kalered, E., Pedersen, H., Janzén, E. et al. (2013) “Adsorption and surface diffusion of silicon growth species in silicon carbide chemical vapour deposition processes studied by quantum-chemical computations”, Theor Chem Acc 132: 1403.
[Kaneko 1988]	Kaneko, T.; Okuno, T. & Yumoto, H. (1988), 'Growth kinetics of silicon carbide', *Journal of Crystal Growth*, 91, 599 - 604
[Kang 2004]	Kang, B.-C.; Lee, S.-B. & Boo, J.-H. “Growth of β-SiC nanowires on Si(100) substrates by MOCVD using nickel as a catalyst” *Thin Solid Films* , **2004**, *464-465*, 215 - 219
[Kavecky 2000]	Kavecky Š., Janeková B., Madejová J., Šajgalik P., « Silicon carbide powder synthesis by chemical vapour deposition from silane/acethylene reaction system », *J. Euro. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 1939-1946
[Kim 1995]	Kim, D.-J.; Choi, D.-J. & Kim, Y.-W. (1995), 'Effect of reactant depletion on the microstructure and preferred orientation of polycrystalline SiC films by chemical vapor deposition', *Thin Solid Films* **266**(2), 192-197.
[Kim 1996]	Kim, Y.; Choi, J.-T.; Choi, J. K. & Auh, K. H. (1996), 'Effect of source gas composition on the synthesis of SiC/C functionally gradient materials by CVD *Materials Letters* , **1996**, *26*, 249 - 257 '.
[Kim 1998]	Kim, H.-S. & Choi, D.-J. (1998), 'The reactant depletion effect on chemically vapor deposited SiC films with pressure and gas ambient ', *Thin Solid Films* **312**(1вЂ“2), 195 - 201.
[Kim 1999]	Kim, H.-S. and Choi, D.-J. (1999), “Effect of Diluent Gases on Growth Behavior and Characteristics of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide Films”. Journal of the American Ceramic Society, 82: 331–337.
[Kim 2002]	Kim, J. I.; Kim, W.-J.; Choi, D. J. & Park, J. Y. (2002), 'Deposition of compositionally graded SiC/C layers on C-C composites by low pressure chemical vapor deposition ', *Journal of Nuclear Materials* **307-311, Part 2**(0), 1084 - 1087.
[Kim 2013]	Kim, D.; Lee, J.; Kim, W.-J.; Yoon, S. & Park, J. (2013), 'Deposition of β-SiC

	by a LPCVD method and the effect of the crystallographic orientation on mechanical properties', *Journal of the Korean Ceramic Society* **50**(1), 43-49.
[Kingon 1983]	KINGON, A. I.; LUTZ, L. J.; LIAW, P. & DAVIS, R. F. (1983), 'Thermodynamic Calculations for the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide', *Journal of the American Ceramic Society* **66**(8), 558--566.
[Kleijn 2007]	Kleijn, C.; Dorsman, R.; Kuijlaars, K.; Okkerse, M. & van Santen, H. (2007), 'Multi-scale modeling of chemical vapor deposition processes for thin film technology ', *Journal of Crystal Growth* **303**(1), 362 - 380.
[Klug 1974]	H. P. Klug, L E. Alexander, (1974) "X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition,992 pages
[Koshka 2006]	Koshka, Y.; Lin, H.-D.; Melnychuk, G. & Wood, C. (2006), 'Epitaxial growth of 4H-SiC at low temperatures using CH3Cl carbon gas precursor: Growth rate, surface morphology, and influence of gas phase nucleation', *Journal of Crystal Growth* **294**(2), 260-267.
[Kostjuhin 2001]	Kostjuhin, I. M. & Sotirchos, S. V. (2001), 'Codeposition of SiC and C from Mixtures of Methyltrichlorosilane and Ethylene in Hydrogen', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**(12), 2586-2596.
[Kostjuhin 2002]	Kostjuhin, I. M. & Sotirchos, S. V. (2002), 'Multiplicity of steady states in the codeposition of silicon carbide and carbon', *AIChE Journal* **48**(12), 2910--2920.
[Kotamraju 2010]	Kotamraju, S.; Krishnan, B. & Koshka, Y. (2010), 'Differences between chloro-carbon and hydro-carbon precursors in low-temperature epitaxial growth of 4H-SiC', P*hysica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **4**(7), 145-147.
[Krenkel 2001]	Krenkel W. Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI process). *Ceramics Engineering and Science Proceedings*, Vol. 22 (3), Am. Ceram. Soc., pp 443-454, 2001.
[Krenkel 2013]	W. Krenkel, "CMC braking materials : current status and perspectives", presented at 8th international conference on high temperature ceramic matrix composites HT-CMC 8, Xi'an China, Sept. 2013, Ceram. Trans.
[Kunz 2001]	Kunz, A. and Roth, P. (2001), "High-temperature kinetics of some Si- and Cl-containing ceramic precursors", Int. J. Chem. Kinet., 33: 741–754
[Kuo 1990]	Kuo, D.; Cheng, D.; Shyy, W. & Hon, M. (1990), 'Effect of CH4 on CVD β-SiC growth', *Journal of the Electrochemical Society* **137**(11), 3688-3692.
[Kuo 1990]	Kuo, D.; Cheng, D.; Shyy, W. & Hon, M. (1990), 'Effect of CH4 on CVD β-SiC growth', *Journal of the Electrochemical Society* **137**(11), 3688-3692.
[La Via 2008]	La Via, F., Izzo, G.; Mauceri, M.; Pistone, G.; Condorelli, G.; Perdicaro, L.; Abbondanza, G.; Calcagno, L.; Foti, G. & Crippa, D. (2008), '4H-SiC epitaxial layer growth by trichlorosilane (TCS) ', *Journal of Crystal Growth* **311**(1), 107 - 113.
[La Via 2012]	La Via F., (2012) "Fast growth rate epitaxy by chloride precursors" from "*Silicon Carbide Epitaxy*" Editor La Via F., Published by Research Sign Post, 27-49
[La Via 2014]	La Via, F.; Camarda, M. & La Magna, A. (2014), 'Mechanisms of

	growth and defect properties of epitaxial SiC', *Applied Physics Reviews* **1**(3)
[Lamouroux 1999]	Lamouroux F, Bertrand S, Pailler R, Naslain R, Cataldi M. (1999) 'Oxidation-resistant carbon fiber reinforced ceramic-matrix composites.' Composites Sci Technology;59:1073–85.
[Langlais 1991]	Langlais, F.; Prebende, C. & Couderc, J. (1991), 'Physical and chemical kinetic processes in the CVD of silicon from SiH2Cl2/H2 gaseous mixtures in a vertical cylindrical hot-wall reactor', *Journal of Crystal Growth* 113(3-4), 606-632.
[Langlais 2000]	F. Langlais. (2000) "Chemical vapor in_ltration processing of ceramic matrix composites". In Anthony Zweben and Carl Kelly, editors, Comprehensive Composite Materials, volume 4, chapter 20, pages 611-644. Pergamon, Oxford.
[Langlais 2005]	Langlais, F. (2005), 'On the chemical steps involved in the chemical vapour infiltration processing of ceramic matrix composites', *Annales de Chimie: Science des Materiaux* **30**(6), 579-592.
[Lavenac 2000]	Lavenac J., "CVD/CVI de pyrocarbone laminaires à partir du propane. Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure. » thèse de l'Université de Bordeaux I, N° d'ordre 2274, 2000
[Lavrushenko 1990]	B. B. Lavrushenko, A. V. Baklanov and VP Strunin. 1990. Laser pyrolysis of Trichlorosilane: Kinetics and Mecanism. Spectrochimica Acta Vol.46A, n°4, 479-481
[Lee 1989]	Lee, D. (1989), 'A model for development of orientation of vapour deposits', *Journal of Materials Science* **24**(12), 4375-4378.
[Lee 1999]	Lee, D. (1999), 'Textures and structures of vapor deposits', *Journal of Materials Science* **34**(11), 2575-2582.
[Lee 2000]	Lee, Y.-J.; Choi, D.-J.; Park, J.-Y. & Hong, G.-W. (2000), 'Effect of diluent gases on the growth behavior of CVD SiC films with temperature', *Journal of Materials Science* **35**(18), 4519-4526.
[Leone 2006]	Leone, S.; Mauceri, M.; Pistone, G.; Abbondanza, G.; Portuese, F.; Abagnale, G.; Valente, G.; Crippa, D.; Barbera, M.; Reitano, R.; Foti, G. & La Via, F. (2006), 'SiC-4H epitaxial layer growth using trichlorosilane (TCS) as silicon precursor', *Materials Science Forum* **527-529**(PART 1), 179-182.
[Leone 2012]	Leone, S.; Kordina, O.; Henry, A.; Nishizawa, S.-i.; Danielsson, & Janzen, E. (2012), 'Gas-Phase Modeling of Chlorine-Based Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide', *Crystal Growth & Design* **12**(4), 1977-1984.
[Lepoche 2003]	LePoche H. (2003) « Mécanismes chimiques de CVD/CVI des pyrocarbones laminaires issus de la décomposition du propane : cinétique, texture et composition ». Thèse de l'Université de Bordeaux 1
[Lespiaux 1992]	Lespiaux, D. (1992) « Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl », Thèse de l'Université de Bordeaux
[Lespiaux 1995 A]	Lespiaux, D. & Langlais, F. (1995), 'Chemisorption on β-SiC and amorphous SiO2 during CVD of silicon carbide from the Si-C-H-Cl system. Correlations with the nucleation process', *Thin Solid Films* **265**(1-2), 40-51.
[Lespiaux 1995 B]	Lespiaux, D.; Langlais, F.; Naslain, R.; Schamm, S. & Sevely, J. (1995),

	'Correlations between gas phase supersaturation, nucleation process and physico-chemical characteristics of silicon carbide deposited from Si-C-H-Cl system on silica substrates', *Journal of Materials Science* **30**(6), 1500-1510.
[Lin 1995]	Lin, T. & Hon, M. (1995), 'The growth characteristics of chemical vapour-deposited β-SiC on a graphite substrate by the SiCl4/C3H8/H2 system', *Journal of Materials Science* **30**(10), 2675-2681.
[Liu 1999]	Liu Q., Wu H-J., Lewis R., Maciel G. E., Interrante L. V., « Investigation of the pyrolytic conversion of poly(silylenemethylene) to silicon carbide », *Chem. Master.* (1999) 11, 2038-2048
[Lomonaco 2014]	Lomonaco C. (2014), "Synthèse catalytique d'(alkyles-)chlorosilanes à partir de tétrachlorosilane », Thèse de l'Université de Poitiers
[Loumagne 1993]	Loumagne F., « CVD du carbure de silicium à partir de CH_3SiCl_3/H_2 : processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale », Thèse de docteur de l'université de Bordeaux I, France. N° 1044, 1993
[Loumagne 1995 A]	Loumagne, F.; Langlais, F. & Naslain, R. (1995), 'Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH3SiCl3 H2 gas precursor', *Journal of Crystal Growth* **155**(3-4), 198-204.
[Loumagne 1995 B]	Loumagne, F.; Langlais, F. & Naslain, R. (1995), 'Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH3SiCl3 H2 gas precursor', *Journal of Crystal Growth* **155**(3-4), 205-213.
[Loumagne 1995 C]	Loumagne, F.; Langlais, F.; Naslain, R.; Schamm, S.; Dorignac, D. & SÃ©vely, J. (1995), 'Physicochemical properties of SiC-based ceramics deposited by low pressure chemical vapor deposition from CH3SiCl3H2', *Thin Solid Films* **254**(1-2), 75-82.
[Lu 2005]	Lu, P.; Edgar, J.; Glembocki, O.; Klein, P.; Glaser, E.; Perrin, J. & Chaudhuri, J. (2005), 'High-speed homoepitaxy of SiC from methyltrichlorosilane by chemical vapor deposition ', *Journal of Crystal Growth* **285**(4), 506 - 513.
[Luthra 1993]	Luthra K.L., Singh R.N., Brun M.K. Toughened silcomp composites – Process and preliminary properties. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 72 (7), pp 79-85, 1993.
[Malinge 2011]	Malinge A. « Etude du frittage de poudres de carbure de Silicium de taille nanometrique. Application a l'elaboration de fibres », thèse de l'université de Bordeaux I, 2011
[Masi 2001]	Masi, M.; Cavallotti, C. & Carrà , S. (2001), "Chapter 4 - Gas phase and surface kinetics of silicon chemical vapor deposition from silane and chlorosilanes" , *in* Hari Singh Nalwa, ed., 'Silicon-Based Material and Devices ', Academic Press, Burlington, pp. 155 - 186.
[Matsunami 2004]	Matsunami H. (2004) "Technological Breakthroughs in Growth Control of Silicon Carbide for High Power Electronic Devices", *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 6835
[Maury 1989]	Maury F., Mestari A. And Morancho R. (1989) "Organo-metailic Chemical Vapour Deposition of Silicon-rich Amorphous SixC1-x Refractory Layers Using SiEt4 as a Single Source », Materials Science and Engineering, A 109, p69-75
[McBride 1993]	B.J. McBride, S. Gordon and M.A. Reno. 1993. Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species. NASA Report TM-4513

[McBride 2002]	McBride B. J., Zehe M. J., and Gordon S., (2002) “NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species” Glenn Research Center. Cleveland. Ohio. September 2002, NASA/TPm2002-211556
[Michaud 2013]	Michaud, J.; Portail, M.; Chassagne, T.; Zielinski, M. & Alquier, D. (2013), 'Original 3C-SiC micro-structure on a 3Câ€“SiC pseudo-substrate ', *Microelectronic Engineering* **105**(0), 65 - 67.
[Middleman 1989]	Middleman, S. (1989) “The interaction of chemical kinetic and diffusion in the dynamics of chemical vapor infiltration”, *J. Mater. Res.*, **4,** 1515
[Middleman 1986]	Middleman S. and Yeckel A. (1986), “A model of the effects of diffusion and convection on the rate and uniformity of deposition in a cvd reactor”, J. Electrochem. Soc., Vol. 133, issue 9, pp 1951-1956
[Moissan 1905]	H. Moissan, C.R. Acad. Sci. Paris 140, 405 (1905).
[Monfils 1951]	A. Monfils. 1951. Vibrationrotation spectrum and structure of monochlorosilane. Journal of Chemical physics 19,138
[Morosanu 1990]	Morosanu C.E. (1990) “Thin Films by Chemical Vapour Deposition”, thin films science and technologiy edition 7, Elsivier, Amsterdam, p102-105
[Morrison 1998]	Morrison Jr., P. W. & Taweechokesupsin, O. (1998), 'Calculation of gas spectra for quantitative Fourier transform infrared spectroscopy of chemical vapor deposition', *Journal of the Electrochemical Society* **145**(9), 3212-3219.
[Moscatelli 2009]	Moscatelli, D.; Dossi, M.; Fiorucci, A. & Masi, M. (2009), 'A Density Functional Theory study of chlorosilanes polymerization in silicon epitaxy', *ECS Transactions* **25**(8 PART 1), 33-40.
[Mosebach 1995]	H. Mosebach, V. Hopfe, M. Erhard et M. Meyer, (1995)“Monitoring of SiC Deposition in an Industrial CVI/CVD Reactor by In-Situ FTIR Spectroscopy” J. Phys. IV France, 05 C5, C5-97-C5-104
[Motoyama 1990]	ichi Motoyama, S.; Morikawa, N. & Kaneda, S. (1990), 'Low-temperature growth and its growth mechanisms of 3C-SiC crystal by gas source molecular beam epitaxial method ', *Journal of Crystal Growth* **100**(3), 615 - 626.
[Mouchon 2004]	Mouchon A., (2004), « Mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures et dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI » , Thèse de docteur de l’Université de Bordeaux
[Münch 1976]	Munch, W.; Kurzinger, W. & Pfaffeneder, I. (1976), 'Silicon carbide light-emitting diodes with epitaxial junctions ', *Solid-State Electronics* **19**(10), 871 - 874.
[Murphy1997]	Murphy, D.; Carroll, R. & Klonowski, J. (1997), 'Analysis of products of high-temperature pyrolysis of various hydrocarbons ', *Carbon* **35**(12), 1819 - 1823.
[Nagasawa 1993]	Nagasawa, H. & Yamaguchi, Y. (1993), 'Atomic level epitaxy of 3C-SiC by low pressure vapour deposition with alternating gas supply', *Thin Solid Films* **225**(1-2), 230-234.
[Nakashima 1997]	Nakashima, S. and Harima, H. (1997), “Raman Investigation of SiC Polytypes.” phys. stat. sol. (a), 162: 39–64.
[Narusawa 1994]	Narusawa, U. (1994), 'Si Deposition from Chlorosilanes: I . Deposition Modeling', *Journal of The Electrochemical Society* **141**(8), 2072-2077.
[NASA]	http://www.galcit.caltech.edu/EDL/public/thermo.html janvier 2013
[Naslain 2004]	Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for

	application in engines and nuclear reactors: an overview. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 64, pp 155-170, 2004.
[Naslain 2005]	Naslain, R. R. (2005), 'SiC-Matrix Composites: Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application', *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2**(2), 75--84.
[Neuschütz 1992]	D. Neuschütz and F. Salehomoum (1991). “Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Sic Between 750 and 850°C at 1 Bar Total Pressure”. MRS Proceedings, 250, 41
[Newman 1956]	C.Newman J. K. O’Loane, S.R. Polo and M. K. Wilson. 1956. Infrared Spectra and molecular structures of SiH_3F and SiH_3Cl and SiH_3Br. Journal of chemical physics 25, 855
[Ning 1990]	Ning, X.; Pirouz, P.; Lagerlof, K. & DiCarlo, J. (1990), 'Structure of carbon in chemically vapor deposited SiC monofilaments', *Journal of Materials Research* **5**(12), 2865-2876.
[Nishizawa 1978]	Nishizawa, J. & Nihira, H. (1978), 'Mechanisms of chemical vapor deposition of silicon', *Journal of Crystal Growth* **45**, 82 - 89.
[Nishizawa 1981]	Nishizawa, J. & Saito, M. (1981), 'Mechanism of chemical vapor deposition of silicon ', *Journal of Crystal Growth* **52, Part 1**(0), 213 - 218.
[Nist 2013]	http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75796&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas, page consultée le 12/01/2013
[Noda 1992]	Noda, T.; Araki, H.; Abe, F. & Okada, M. (1992), 'Microstructure and mechanical properties of carbon fiber/ SiC composites ', *Journal of Nuclear Materials* , **1992**,*vol 191-194, Part A*,p 539 - 543
[Norinaga 2007]	Norinaga, K. & Deutschmann, O. (2007), 'Detailed kinetic modeling of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons', *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**(11), 3547-3557.
[Occelli 1980]	Occelli, R.; Bachet, G. & Moynault, J. (1980), 'Détermination des paramиtres d'une raie spectrale d'absorption soumise a des effets de pression', *Journal de Physique Lettres* **41**(22), 527-530.
[Oh 2001]	J-H Oh, B-J Oh, D-J Choi, G-H Kim, H-S Song, (2001) “The effect of input gas ratio on the growth behavior of chemical vapor deposited SiC films”, Journal of Materials Science, Volume 36, Number 7, Page 1695
[Ohshita 1989]	Ohshita, Y. & Ishitani, A. (1989), 'Low-temperature and selective growth of β-SiC using the SiH2Cl2/C3H8/H2/HCl gas system', *Journal of Applied Physics* **66**(9), 4535-4537.
[Ohshita 1990]	Ohshita, Y. (1990), 'Low temperature and selective growth of β-SiC using the SiH_2Cl_2/i-C_4H_{10}/HCl/H_2 gas system', *Applied Physics Letters* **57**(6), 605-607.
[Ohshita 1993]	Ohshita, Y. & Hosoi, N. (1993), 'In situ optical investigation of the etching process in the silicon HCl system', *Applied Physics Letters* **63**(9), 1216-1218.
[Ohshita 1995]	Ohshita Y., « Low temperature p-doped SiC growth by chemical vapor deposition using CH_3SiH_3/PH_3 Gas », *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 3, (1995)
[Ohsita 1991]	Ohshita, Y.; Ishitani, A. & Takada, T. (1991), 'Surface reaction mechanism of $SiCl_2$ with carrier gas H_2 in silicon vapor phase epitaxial

	growth', *Journal of Crystal Growth* **108**(3), 499 - 507.
[Olander 1999]	J. Olander and K. Larsson (1999), ”Ab Initio Calculation of Adsorption to β-SiC Clusters, The Journal of Physical Chemistry B *103* (44), 9604-9609
[Olander 2001]	J. Olander and K. Larsson, (2001), “Influence of Adsorbed Species on the Reconstruction of 4H−SiC(0001) Surfaces”, The Journal of Physical Chemistry B *105* (32), 7619-7623
[Opila 1999]	Opila, E. J. (1999), 'Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure', *Journal of the American Ceramic Society* **82**(3), 625--636.
[Orthner 2009]	Orthner M. P., Rieth L. W., Solzbacher F., « Design and Performance of an LPCVD Reactor for the Growth of 3C-Silicon Carbide », *J. Electrochem. Soc.*, 156 (9) 364-369 (2009)
[Osterheld 1994]	Osterheld, T. H.; Allendorf, M. D. & Melius, C. F. (1994), 'Unimolecular Decomposition of Methyltrichlorosilane: RRKM Calculations', *The Journal of Physical Chemistry* **98**(28), 6995-7003.
[Pangarov 1962]	Pangarov, N. (1962), 'The crystal orientation of electrodeposited metals', *Electrochimica Acta* **7**(1), 139-146.
[Pangarov 1964]	Pangarov, N. (1964), 'On the crystal orientation of electrodeposited metals', *Electrochimica Acta* **9**(6), 721-726.
[Papasouliotis 1993]	Papasouliotis George D. and Sotirchos Stratis V. (1993). « Heterogeneous Kinetics of The Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide From Methyltrichlorosilane ». MRS Proceedings, 334, 111
[Papasouliotis 1994]	Papasouliotis, G. D. & Sotirchos, S. V. (1994), 'On the Homogeneous Chemistry of the Thermal Decomposition of Methyltrichlorosilane: Thermodynamic Analysis and Kinetic Modeling', *Journal of The Electrochemical Society* **141**(6), 1599-1611.
[Papasouliotis 1998 A]	Papasouliotis, G. & Sotirchos, S. (1998), 'Hydrogen Chloride Effects on the CVD of Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane', *Chemical Vapor Deposition* **4**(6), 235-246.
[Papasouliotis 1998 B]	Papasouliotis, G. & Sotirchos, S. (1998), 'Steady-state multiplicity phenomena in the deposition of silicon carbide', *Journal of the Electrochemical Society* **145**(11), 3908-3919.
[Papasouliotis 1999]	Papasouliotis, G. & Sotirchos, S. (1999), 'Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane', *Journal of Materials Research* **14**(8), 3397-3409.
[Park 2009]	C, K.-I.; Kim, J.-H.; Lee, H.-K. & Kim, D. (2009), 'High temperature mechanical properties of CVD-SiC thin films', *Modern Physics Letters B* **23**(31-32), 3877-3886.
[Pedersen 2012]	Pedersen, H.; Leone, S.; Kordina, O.; Henry, A.; Nishizawa, S.-i.; Koshka, Y. & Janzen, E. (2012), 'Chloride-Based CVD Growth of Silicon Carbide for Electronic Applications', *Chemical Reviews* **112**(4), 2434-2453.
[Pierson 1996]	Pierson H.O., (1996), “chp 4 Carbides of Group IV: Titanium, Zirconium, and Hafnium Carbides” from “Handbook of refractory carbides and nitrides”, Noyes Publications, p55-80
[Pierson 1999]	Hugh O. Pierson, 2 - Fundamentals of Chemical Vapor Deposition, In

	Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition), William Andrew Publishing, Norwich, NY, 1999, Pages 36-67
[Placide 2007]	M. Placide, « Interface dans les revetements de carbure de silicium », These de docteur de l'Université de Bordeaux I, France N°3442 (2007)
[Podgorski 2009]	M. Podgorski, « Rôle des interfaces dans les propriétés macroscopiques de composites carbone/carbone », Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre : 3852, 2009
[Prébendé 1989]	C. Prébendé. « Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes. » Thèse de docteur de l'Université de Bordeaux I,: s.n., 1989. P. 347.
[Pujar 1997]	Pujar, V. V. & Cawley, J. D. (1997), 'Computer Simulations of Diffraction Effects due to Stacking Faults in β-SiC: I, Simulation Results', *Journal of the American Ceramic Society* **80**(7), 1653--1662.
[Pujar 2001]	Pujar, V. V. & Cawley, J. D. (2001), 'Computer Simulations of Diffraction Effects due to Stacking Faults in β-SiC: II, Experimental Verification', *Journal of the American Ceramic Society* **84**(11), 2645--2651.
[Raffray 2001]	Raffray, A.; Jones, R.; Aiello, G.; Billone, M.; Giancarli, L.; Golfier, H.; Hasegawa, A.; Katoh, Y.; Kohyama, A.; Nishio, S.; Riccardi, B. & Tillack, M. (2001), 'Design and material issues for high performance SiCf/SiC-based fusion power cores ', *Fusion Engineering and Design* **55**(1), 55 - 95.
[Ramsdell 1947]	Ramsdell L.S., 'Studies on SiC', American Mineralogist, 1947,Vol.32, pp.64-82
[Rana 2012]	T. Rana, H. Song, Chandrashekhar M.V.S. and Tangali Sudarshan (2012) "Comparison of 4H Silicon Carbide Epitaxial Growths at Various Growth Pressures Using Dicholorosilane and Silane Gases" Materials Science Forum 05/2012; 717-720:117-120.
[Ravasio 2013]	S. Ravasio, M. Masi, and C. Cavallotti (2013), "Analysis of the Gas Phase Reactivity of Chlorosilanes", The Journal of Physical Chemistry A, *117* (25), 5221-5231
[Reinisch 2010]	G. Reinisch (2010), "Etudes théorique et expérimentale du dépôt CVD de carbures", Université de Bordeaux I
[Reuge 2002]	Reuge N . « Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI y» thèse de docteur de l'université Bordeaux 1, n° d'ordre 2533, 2002
[Reznik 2003]	Reznik, B.; Gerthsen, D.; Zhang, W. & Huttinger, K. (2003), 'Microstructure of SiC deposited from methyltrichlorosilane', *Journal of the European Ceramic Society* **23**(9), 1499-1508.
[Roman 1989]	Y. Roman, L. Wolff. SILICON CARBIDE CHEMICAL VAPOUR INFILTRATION. Journal de Physique Colloques, 1989, 50 (C5), pp.C5-281-C5-281
[Ros 2011]	W. Ros, (2011) "Modélisation multi-échelle de l'infiltration chimique à partir de la phase vapeur de composites à renforts fibreux", Université de Bordeaux
[Round 1907]	Round, H. J. (1907), "A note on carborundum", *Electrical World* **49**: 309.
[Sasaki 1987]	Sasaki Y., Nishina Y., Sato M. et Okamura K. (1987) "Raman Study of SiC Fibres Made from PCS." *J.Mater. Sci.* 22 pp. 443-448.

[Sasaki 1989]	Sasaki, M.; Wang, Y.; Hirano, T. & Hirai, T. (1989), "'Design of SiC/C functionally gradient material and its preparation by chemical vapor deposition", *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* **97**(5), 539-543.
[Sasaki 1994]	Sasaki M., Suzuki T., Hirai T. (1994) "Chemical vapor infiltration of silicon carbide using the $SiCl_4$-CH_4-H_2 " reagent system", *Journal of Materials and Processing*, Vol. 2, No. 2.
[Scacchi 1996]	G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut & O. Zahraa « Cinétique et catalyse » édition Lavoisier, Tec & Doc (1996)
[Schamm 1991]	S. Schamm, A. Mazel, D. Dorignac and J. Sévely, (1991) "HREM identification of "one-dimensionally-disordered" polytypes in the SiC (CVI) matrix of SiC/SiC composites", Microsc. Microanal Microstruct. 2, p 59-73
[Schlichting 1980]	Schlichting, J. (1980), 'CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF SILICON CARBIDE.', *Powder Metallurgy International* **12**(3), 141-147.
[Schneider 1995]	Schneider B. « Sur l'oxydation active des céramiques à base de carbure de silicium », thèse de l'université de Bordeaux, N° d'ordre 1208, 1995
[Schulberg 1995].	Schulberg, M. T.; Allendorf, M. D. & Outka, D. A. (1995), The Interaction of HCl With polycrystalline β-SiC: Evidence for a Site-Blocking Mechanism for HCl Inhibition of SiC CVD, *in* 'Symposium Covalent Ceramics III-Science and Technology of Non-Oxides'.
[Sein 2003]	Sein, Emmanuel; Toulemont, Yves; Safa, Frederic; Duran, Michel; Deny, Pierr e; de Chambure, Daniel; Passvogel, Thomas; Pilbratt, Goeran L. "A Φ 3.5m diameter Sic telescope for Herschel mission" IR Space Telescopes and Instruments. Edited by John C. Mather . Proceedings of the SPIE, Volume 4850, pp. 606-618 (2003)
[Serre 2013]	Serre, A.; Blein, J.; Pierre, Y.; David, P.; Audubert, F.; Bonnamy, S. & Bruneton, E. (2013), 'Study of the silicon carbide matrix elaboration by film boiling process', *Ceramic Engineering and Science Proceedings* **33**(9), cited By 0, 71-84.
[Sheldon 1991]	Sheldon, B. W.; Reichle, P. A. & Besmann, T. M. (1991), In-Situ Light-Scattering Measurements During the CVD of Polycrystalline Silicon Carbide, *in* 'Symposium R - Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals and Ceramics II'.
[Sheldon 1991]	Sheldon B. W. (1991), "The control of gas phase kinetics to maximize densification during chemical vapor infiltration", Journal of Materials Research, Vol. 5, Issue 11, pp.2729-2736
[Sone 2000]	H. Sone, T. Kaneko, N. Miyakawa (2000), "In situ measurements and growth kinetics of silicon carbide chemical vapor deposition from methyltrichlorosilane", Journal of Crystal Growth, Volume 219, Issue 3, Pages 245-252,
[Sotirchos 1991]	Sotirchos S. V. (1991), "Dynamic modeling of chemical vapor infiltration", AIChE Journal, Vol. 37, Issue 9, pp 1365–1378
[Soum 2013]	Soum-Glaude A., Bousquet I., Thomas L., Flamant G., "Optical modeling of multilayered coatings based on SiC(N)H materials for their potential use as high-temperature solar selective absorbers", *Solar Energy Materials &Solar Cells* 117 (2013) 315–323
[Starfire 2015]	http://www.starfiresystems.com/docs/cvd-precursors/CVD-4000.pdf, consulté

	le 12/01/2015
[Su 1993]	M-D. Su and H. B. Schlegel. 1993. “Heats of formation of SiH_mCl_n calculated by ab initio molecular orbital methods. Journal of Physical chemistry”, 97 8732-8735
[Sugiyama 1996]	Sugiyama, K. & Kishida, T. (1996), 'Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of SiC to porous carbon from a gas system SiCl4-CH4-H2', *Journal of Materials Science* **31**(14), 3661-3665.
[Swihart 1998]	M. T. Swihart and R. W. Carr. 1998. On the Mecanism of homogeneous decomposition of chlorinated silanes. Chain reactions propagated by divalent silicon species. Journal of Physical Chemistry A 102, 1542-1549
[Tago 1998]	Tago T., Kawase M., Yoshihara Y., and Hashimoto K. (1998), “Growth Kinetics of Chemical Vapor Deposition of β-SiC from $(CH_3)_2SiCl_2$/Ar”, *J. Electrochem. Soc*.,145(7), 2516-2522
[Takeuchi 1998]	Takeuchi, T.; Egashira, Y.; Osawa, T. & Komiyama, H. (1998), 'A Kinetic Study of the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide from Dichlorodimethylsilane Precursors', *Journal of The Electrochemical Society* **145**(4), 1277-1284.
[Tariov 1978]	Tariov, Yu. M. & Tsvetkov, V. F. J. Cryst. Growth, 43, 209 (1978).
[Teyssandier 1999]	Teyssandier F. & Dollet A. (1999) “Chemical Vapor Deposition”, In C. Suryanarayana editor, Non-Equilibrium Processing of Materials, chapter 10, pages 257-285.Elsevier
[Thiele 1939]	Thiele, E.W. (1939) “Relation between catalytic activity and size of particle”, *Ind. Eng. Chem*., **31,** 916
[Tong 2006]	Michael T. Tong and Scott M. Jones, “An Updated Assessment of NASA Ultra-Efficient Engine Technologies,” presented at 17th International Symposium on Airbreathing Engines, Munich, Germany, Sept. 4–9, 2006
[Toyota 2014]	“High efficiency SiC power Semiconductor”, congress Automotive Engineering, 2014 Yokohama, Japon, 20/05/2014
[Trimm 1981]	Trimm, D. L. and Turner, C. J. (1981), The pyrolysis of propane. I. Production of gases, liquids and carbon. J. Chem. Technol. Biotechnol., 31: 195–204.
[Tsai 1992]	Tsai C. & S. B. Desu (1991) “Contribution of Gas-Phase Reactions to the Deposition of SiC by A Forced-Flow Chemical Vapor Infiltration Process”, MRS Proceedings Volume 250 - Symposium R – Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals and Ceramics II, Editors : T. M. Besman, B. M. Gallois, J. Warren, p227-232
[Tsang 1988]	Tsang W. (1988) “Chemical kinetic database for combustion chemistry Part 3 : Propane”. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, (2), pp 887 - 951
[Tsang 1988]	W. Tsang, (1988), “Chemical kinetic database for combustion chemistry : Part. 3 Propane”, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 17, No 2, p. 887-952
[Tsang 1992]	Tsang W. (1992), “Chemical kinetic data base for hydrocarbon pyrolysis”, Ind. Eng. Chem.Res. **31**, 3-8
[Uemura 1990]	Uemura, S.; Sohda, Y.; Kude, Y.; Hirai, T. & Sasaki, M. (1990), 'Preparation and evaluation of SiC/C functionally gradient materials by chemical vapor deposition', *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **37**(2), 275-282.

[Vandel 2015]	Vandel, Philippe, (2015) « Les pourquoi : Pourquoi offre-t-on une bague en diamant pour les fiançailles ? », [En ligne], http://www.franceinfo.fr/emission/les-pourquoi/2015-2016/les-pourquoi-2015-2016-du-17-10-2015-17-10-2015-05-40 (Page consultée le 17 octobre 2015)
[Veneroni 2007]	Veneroni, A. & Masi, M. (2007), 'Reduced gas phase and surface kinetics for silicon carbide epitaxial growth', *ECS Transactions* **2**(7), cited By 2, 11-20.
[Verdon 2014]	C. Verdon (2014) « Dépôt, infiltration et oxydation de carbures réfractaires au sein d'une architecture de carbone », Thèse de doctorat, No. d'ordre, Université de Bordeaux 1
[Verma 1966]	Verma A. A. and Krishna P (1966)."*Polymorphism and Polytypism in Crystals"*, Wiley , New York
[Vignoles 2003]	G.L. Vignoles, F. Langlais, N. Reuge, H. Le Poche, C. Descamps, A. Mouchon, ECS Proceedings PV 2003-08, 2003, p. 144
[Vignoles 2015]	Vignoles G. L. (2015) « Chemical Vapor Deposition/Infiltration Processes For Ceramic Composites », Philippe Boisse editor, Technology & Engineering, Chapter 8, p147-176. Woodhead Publishing
[Vincent 1994]	Vincent, C.; Scharff, J.; Vincent, H.; Bouix, J.; Lofti, N. & Kannan, T. (1994), 'Chemical interaction during the chemical vapour deposition of silicon carbide on aluminosilicate fibres from halogenated precursors', *Journal of Materials Science* **29**(1), 1-10.
[Violet 2008]	Violet P., « Etude thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, $Ta[N(CH_3)_2]_5$, utilisé en microélectronique. »Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008.
[Walker 1998]	K.L. Walker, R.E. Jardine, M.A. Ring, H.E. O'Neal. 1998. Mechanism and kinetics of the thermal decompositions of Trichlorosilane, Dichlorosilane, and Monochlorosilane. Internation Journal of Chemical Kinetics, Vol. 30, 69-88
[Wang 2000]	Wang, C.-F. & Tsai, D.-S. (2000), 'Low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from dichlorosilane and acetylene ', *Materials Chemistry and Physics* **63**(3), 196 - 201.
[Wang 2007]	Wang, R. & Ma, R. (2007), 'Kinetics of halide chemical vapor deposition of silicon carbide film', *Journal of Crystal Growth* **308**(1), 189-197.
[Wang 2008]	Wang, R. & Ma, R. (2008), 'An integrated model for halide chemical vapor deposition of silicon carbide epitaxial films', *Journal of Crystal Growth* **310**(18), 4248-4255.
[Wang 2009]	Wang, R.; Ma, R. & Dudley, M. (2009), 'Reduction of Chemical Reaction Mechanism for Halide-Assisted Silicon Carbide Epitaxial Film Deposition', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**(8), 3860-3866.
[Wee 1998]	Wee A.T.S., Li K., Tin C.C., « Surface chemical states on LPCVD-grown 4H-SiC epilayers », *Applied Surface Science* 126 (1998) 34–42
[Wijesundara 2011]	Wijesundara M.B.J. & Azevedo R., (2011) «Silicon carbide microsystems for hars environments », Ch.2 p69
[Yan 2003]	Yan F., Zheng Y.D., Chen P., Sun L., Gu L.S., « SiC heteroepitaxial growth by low pressure chemical vapor deposition on Si(111) substrates », *Opt. Mat.*, 23 (2003) 113–116

[Yang 2005]	Yang, W.; Araki, H.; Kohyama, A.; Suzuki, H. & Noda, T. (2005), 'ETS-synthesized Hi-Nicalon fiberâ€“SiC matrix composite ', *Ceramics International* **31**(1), 47 - 52.
[Yang 2009]	YANG, Y. & ZHANG, W. (2009), 'Kinetic and Microstructure of SiC Deposited from $SiCl_4$-CH_4-H_2 ', *Chinese Journal of Chemical Engineering* **17**(3), 419 - 426.
[Yasui 2001]	Yasui K., Asada K., Maeda T., Akahane T., (2001) « Growth of high quality silicon carbide films on Si by triode plasma CVD using monomethylsilane », *Appl. Surf. Sci*., 175-176 495-498
[Yates 1991]	Yates J. T., (1991) "Surface chemistry of silicon-the behaviour of dangling bonds", *J. Phys.: Condens. Matter* ,Vol. 3, S143
[Yazdanfar 2014]	Yazdanfar, M.; Pedersen, H.; Sukkaew, P.; Ivanov, I.; Danielsson, Ã–..; Kordina, O. & Janzen, E. (2014), 'On the use of methane as a carbon precursor in Chemical Vapor Deposition of silicon carbide ', *Journal of Crystal Growth* **390**(0), 24 - 29.
[Zhang 2001 I]	Zhang, W. & Hüttinger, K. (2001), 'CVD of SiC from methyltrichlorosilane. Part I: Deposition rates', *Chemical Vapor Deposition* **7**(4), 167-172.
[Zhang 2001 II]	Zhang, W. & Huttinger, K. (2001), 'CVC of SiC from methyltrichlorosilane. Part II: Composition of the gas phase and the deposit', *Chemical Vapor Deposition* **7**(4), 173-181.
[Zhang 2011]	Zhang, P.; Wang, W.; Cheng, G. & Li, J. (2011), 'Effect of boundary layers on polycrystalline silicon chemical vapor deposition in a trichlorosilane and hydrogen system', *Chinese Journal of Chemical Engineering* 19(1), 1-9.
[Zheng 1998]	Zheng G., Sano H., Uchiyama Y., Kobayashi K., Suzuki K., Cheng H. (1998) "Preparation and fracture behavior of carbon fiber/SiC composites by multiple impregnation and pyrolysis of polycarbosilane". *J. Ceram. Soc. Japan.*, Vol. 106 (2), pp 1155-1161.

CVD du carbure de silicium à partir du système $SiH_xCl_{4-x}/C_yH_z/H_2$: étude expérimentale et modélisation

Le carbure de silicium est un matériau souvent employé comme matrice dans les composites thermostructuraux. Le précurseur classiquement utilisé pour son élaboration par dépôt/infiltration par voie gazeuse est CH_3SiCl_3. La thèse vise à évaluer le remplacement de ce précurseur par des précurseurs gazeux bi-sourcés de SiC où carbone et silicium sont apportés séparément.
A partir du système $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$, l'influence du débit total, de la température, de la pression totale et de $(C/Si)_{gaz}$ sont évaluées et comparées aux résultats obtenus avec le système CH_3SiCl_3/H_2. La mesure *in situ* de la vitesse de dépôt permet de définir des lois cinétiques apparentes. L'analyse IRTF de la phase gazeuse indique que les évolutions des pressions partielles des différents produits stables sont corrélées avec les transitions cinétiques et les changements de composition du solide. Les simulations numériques de l'évolution de la phase gazeuse montrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux et permettent de proposer des mécanismes homogènes et hétérogènes qui pourraient expliquer les écarts à la stœchiométrie du dépôt.
L'étude de six précurseurs supplémentaires permet de mieux identifier le rôle des principales espèces en phase homogène et hétérogène, et notamment les précurseurs effectifs de dépôt. Enfin, l'étude de l'infiltration de matériaux poreux modèles révèle des améliorations significatives en termes d'homogénéité de vitesse de dépôt.
Ainsi, des conditions propices à l'infiltration de carbure de silicium peuvent être obtenues en adaptant la réactivité de la phase gazeuse par la sélection de précurseurs initiaux et des chemins réactionnels qui en découlent.

Dépôt et infiltration par voie gazeuse (CVD, CVI) – carbure de silicium (SiC) – chlorosilanes – hydrocarbures – cinétique de dépôt – spectroscopie IRTF – caractérisations chimiques et structurales du solide – modélisation cinétique de la phase homogène – mécanismes réactionnels

---

Silicon carbide chemical vapor deposition from $SiH_xCl_{4-x}/C_yH_z/H_2$ system: experimental and modeling studies

Silicon carbide (SiC) is material of choice for the matrix of Ceramic Matrix Composites (CMC). CH_3SiCl_3/H_2 mixtures are currently used as gas precursor for the synthesis of the CVI-SiC matrices. The present work considers the dual-source approach with two separate carbon and silicon precursors molecules.
In the case of $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ mixture, systematic studies of total flow rate, temperature, total pressure and C/Si ratio of initial gaseous phase are realized. Kinetics obtained with growth rate measurements and solid composition are compared with results from CH_3SiCl_3/H_2 mixture. On the basis of the apparent reaction orders and activation energies, experimental kinetic laws are derived.
Through IRTF analysis of the gas phase, the partial pressures of the different stable products are correlated with deposition kinetic and solid composition. Results obtained in gas-phase kinetic simulation show a good correlation with the experimental results and a mechanism of homogeneous decomposition is proposed.
A better understanding of the role of the principal species in homogenous and heterogeneous phase is obtained through the study of six other gas systems and the roles of some effective precursors are discussed. Finally, infiltration results of porous material models with different precursor systems reveal significant improvements as homogeneity of kinetic deposit.
Hence, favourable conditions to silicon carbide infiltration can be obtained by adapting the reactivity of the gas phase, with the choice of initial precursors and homogeneous chemistry associated. A systematic study of the process evidences promising working windows for the infiltration of pure SiC in porous performs.

Chemical vapor deposition and infiltration (CVD/CVI) – silicon carbide (SiC) – chlorosilane – kinetic deposition– IRTF spectroscopy – chemical and structural characterization of the solid state – kinetic modelisation of the homogeneous phase – reaction mechanisms

---

Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) - UMR 5801
03 allée de la Boétie 33600 PESSAC