



**HAL**  
open science

# Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de carbure de silicium (SiC) à partir de vinyltrichlorosilane (VTS) et de méthylsilane (MS)

Anthony Desenfant

► **To cite this version:**

Anthony Desenfant. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de carbure de silicium (SiC) à partir de vinyltrichlorosilane (VTS) et de méthylsilane (MS). Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0353 . tel-02078783

**HAL Id: tel-02078783**

**<https://theses.hal.science/tel-02078783>**

Submitted on 25 Mar 2019

**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-CHEMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Par Anthony DESENFANT

**Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de carbure de silicium  
(SiC) à partir de vinyltrichlorosilane (VTS) et de méthylsilane  
(MS)**

Sous la direction de : Georges CHOLLON  
et Gérard Louis VIGNOLES

Soutenue le 13 Décembre 2018

**Membres du jury :**

Mme DE PERSIS Stéphanie  
M. MAURY Francis  
M. TEYSSANDIER Francis  
M. PONS Michel  
M. GOJJARD Stéphane  
M. LADUYE Guillaume  
M. CHOLLON Georges  
M. VIGNOLES Gérard Louis

Univ. Orléans, ICARE  
CNRS, CIRIMAT, Toulouse  
CNRS, PROMES, Perpignan  
CNRS, SIMaP, Grenoble  
Safran Ceramics, Bordeaux  
Air Liquide, Paris Saclay  
CNRS, LCTS, Bordeaux  
Université de Bordeaux, LCTS

Rapporteur  
Rapporteur  
Président du jury  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur

# Titre : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de carbure de silicium (SiC) à partir de vinyltrichlorosilane (VTS) et de méthylsilane (MS)

## Résumé :

Les composites à matrice céramique SiC/SiC sont des matériaux prometteurs pour le remplacement des superalliages dans les moteurs pour l'aviation civile et militaire. La matrice de SiC des composites est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le précurseur actuellement utilisé à l'échelle industrielle est le méthyltrichlorosilane (MTS,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) dilué dans le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ). Ce système chimique peut dans certains cas conduire à des écarts à la stœchiométrie des dépôts ainsi qu'à des gradients de densification au sein du composite final.

Deux nouvelles molécules ont été envisagées dans le cadre de la thèse pour remédier aux inconvénients du MTS :

- Le vinyltrichlorosilane (VTS,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$ ), composé d'un groupement vinyle (deux carbones doublement liés), susceptible de stabiliser la liaison Si-C de la molécule et favoriser une réactivité couplée de silicium et du carbone, propice au dépôt de SiC pur.
- Le méthylsilane (MS,  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ), qui ne possède pas d'atomes de chlore limitant la réactivité hétérogène. Son utilisation devrait en outre permettre de réduire le traitement des effluents en sortie de réacteur.

La pertinence de ces deux précurseurs a été évaluée par une approche expérimentale mettant en évidence les régimes cinétiques associés aux deux molécules et en s'intéressant à la nature du solide déposé. Cette approche est couplée à une modélisation de la phase homogène et à des mesures IRTF des gaz froids sortant du réacteur, dans le but de comprendre les phénomènes chimiques mis en jeu pendant le dépôt.

À basse température, la décomposition du VTS produit des hydrocarbures réactifs qui inhibent le dépôt de SiC et conduisent à un large excès de carbone libre. Le solide devient stœchiométrique à température moyenne, au-delà d'un domaine de bi-stabilité de la vitesse de dépôt (R).  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{SiCl}_4$  sont alors majoritairement formés. Les transferts de masse (TM) limitent la vitesse de dépôt à haute température et un léger excès de C réapparaît dans le solide, associé à la formation  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Le système MS/Ar réagit à plus basse température que VTS/ $\text{H}_2$  et le rendement en solide est beaucoup plus élevé (seules des traces de  $\text{CH}_4$  sont détectées à haute température en sortie du réacteur). Inversement à VTS/ $\text{H}_2$ , le solide est excédentaire en Si à basse température, stœchiométrique à température moyenne et, dans certains cas, riche en C à haute température (R est alors limitée par les TM).

La composition, la structure et la texture des dépôts de SiC issus des deux systèmes ont été corrélées avec les conditions expérimentales (température, pression, temps de séjour). Sur substrat dense, les transitions observées traduisent des variations de concentration des précurseurs effectifs de C et de Si, voire des changements du mécanisme de dépôt. L'aptitude à l'infiltration (CVI) a également été jugée à l'aide de substrats poreux modèles. Les profils d'épaisseurs et de composition le long d'un canal traduisent l'effet du temps de diffusion des gaz le long du pore, mais aussi l'appauvrissement local en réactifs. Comparativement au système MTS/ $\text{H}_2$  testé dans des conditions de référence, des conditions plus favorables à la CVI ont été établies pour les systèmes VTS/ $\text{H}_2$  et MS/Ar.

**Mots clés :** CVD ; CVI ; IRTF ; cinétique ; SiC ; ab initio

# **Title: Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide from vinyltrichlorosilane (VTS) and methylsilane (MS)**

## **Abstract :**

SiC/SiC ceramic matrix composites are promising materials to replace of superalloys in civil and military aircraft engines. The SiC matrix of the composites is produced by chemical vapour deposition (CVD). The precursor currently used on an industrial scale is methyltrichlorosilane (MTS,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) diluted in dihydrogen ( $\text{H}_2$ ). This chemical system can, in some cases, lead to deviations in the stoichiometry of the deposits as well as densification gradients within the final composite.

Two new molecules were considered in the context of the thesis to remedy the disadvantages of MTS:

Vinyltrichlorosilane (VTS,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$ ), composed of a vinyl group (two double-bonded carbons), capable of stabilizing the Si-C bond of the molecule and promoting a coupled reactivity of silicon and carbon, suitable for the deposition of pure SiC.

Methylsilane (MS,  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ), which does not involve chlorine atoms limiting heterogeneous reactivity. The use of MS should also facilitate the treatment of effluents at the reactor outlet.

The relevance of these two precursors was assessed through an experimental approach to determine the kinetic regimes associated with the two molecules and the nature of the deposited solid. This approach is coupled with a modelling of the homogeneous phase and IRTF measurements of cold gases leaving the reactor, to understand the chemical phenomena involved during the deposition process.

At low temperatures, the decomposition of VTS produces reactive hydrocarbons that inhibit SiC deposition and lead to a large excess of free carbon. The solid becomes stoichiometric at medium temperature, beyond a bi-stability range of the deposition rate (R).  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{SiCl}_4$  are then main species that are formed. Mass transfers (TM) limit the deposition rate at high temperatures and a slight excess of C reappears in the solid, associated with the formation of  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

The MS/Ar system reacts at a lower temperature than VTS/ $\text{H}_2$  and the ceramic yield is much higher (only traces of  $\text{CH}_4$  are detected at high temperature at the reactor outlet). In contrast to the VTS/ $\text{H}_2$  system, the solid is Si-rich at low temperature, stoichiometric at medium temperature and, in some cases, C-rich at high temperature (R is then limited by TM).

**Keywords :** CVD ; CVI ; SiC ; FTIR ; ab initio ; kinetic

---

## **Unité de recherche**

Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801  
3 Allée de la Boétie, 33600 PESSAC



# Remerciements

Je vais commencer par remercier vivement l'ensemble du jury qui a su jugé mon travail, formulé les questions et engagé une discussion très enrichissante pendant la soutenance.

Madame Stéphanie De Persis, en sa qualité de rapporteur, qui m'a apporté ses lumières sur le mécanisme réactionnel qu'elle a développé pendant sa thèse, et dont le manuscrit figurait en bonne place sur mon bureau.

Monsieur Francis Maury, également rapporteur, rencontré à la conférence ICMCTF2018 à San Diego et déjà au jury de soutenance d'école d'ingénieur de Myriam Fricheteau, stagiaire qui a contribué à mes travaux de thèse.

Monsieur Francis Teyssandier, président du jury, et également ex-directeur du LCTS qui m'a accueilli en stage ingénieur en 2015 puis pendant les deux premiers mois de ma thèse. Francis, merci car vous avez également su prendre de votre temps pour m'aider à utiliser le mécanisme réactionnel de Mme De Persis.

Monsieur Michel Pons, examinateur, également rencontré à ICMCTF, en tant que chairman de ma session, et avec qui j'avais déjà pu discuter du modèle chimique de dépôt à partir du méthylsilane.

Monsieur Guillaume Laduye, encadrant à Air Liquide de mes travaux. Guillaume, je ne saurais décrire Ô combien, tu m'a aidé dans cette thèse, que ce soit pour l'emploi du réacteur de CVD et des moyens de caractérisations in situ, par ta thèse, que j'appelais auprès des autres doctorants du labo : « la bible », mais aussi par nos échanges téléphoniques qui me donnaient si mal au coude, mais qui permettaient d'éprouver la validité des modèles proposés. Tu as contribué énormément à mon travail, et le fait que ta thèse soit la seule référence citée dans chacun de mes cinq chapitres en est révélateur.

Monsieur Stéphane Goujard, encadrant à Safran Ceramics, qui par sa patience et ses connaissances très nombreuses sur SiC et la CVD m'a donné d'excellentes pistes de travail à la suite des réunions semestrielles organisées pendant ma thèse. Stéphane, j'ai apprécié ton aide particulièrement en fin de thèse, pour ta relecture attentive de mon manuscrit au moment où l'échéance devenait de plus en plus proche.

Monsieur Gérard Vignoles, co-directeur de thèse mais aussi directeur du laboratoire pendant la très grande majorité de ma thèse. Gérard, ce travail a pris beaucoup de ton temps, et si les moments où nous pouvions discuter étaient rares, ils étaient d'autant plus enrichissants. Comme tu l'a vu dans le manuscrit, ils m'auront permis de mieux appréhender certains phénomènes que je n'expliquais pas, et m'auront fait découvrir certains articles de la littérature ayant échappé à ma vigilance.

Enfin, je remercie grandement Monsieur Georges Chollon, directeur de thèse, qui s'est montré particulièrement présent tout au long de ces 3 années. Ce qui m'a énormément plu c'est ta disponibilité à chaque fois que je venais me présenter à ton bureau. Tes larges compétences et connaissances m'ont permis de voir plus clair dans les résultats, quelquefois inattendus obtenus pendant la thèse. Egalement bricoleur, je n'oublie pas que tu es l'auteur du système de bullage monté pendant la thèse, envié par Safran Ceramics et Air Liquide, et pour lequel ma participation peut se résumer à avoir commandé et assemblé les différentes pièces. Tu as très largement contribué au bon déroulement de cette aventure, et je te dis merci du fond du cœur.

Les membres du jury étant à présent remercié en l'espace seulement d'une page, je vais pouvoir me consacrer aux autres interlocuteurs du laboratoire ou extérieurs m'ayant aidé pendant ces 3 années.

Je vais commencer par les encadrants industriels non présents au sein du jury. Tout d'abord Cédric Descamps, expert en modélisation à Safran Ceramics qui s'est montré très pédagogue sur l'emploi des outils de calculs ab initio et sur la méthodologie à adopter. J'ai beaucoup appris à tes côtés, et j'ai aimé ta façon de raisonner et ton esprit critique, qui font de toi un véritable chercheur du monde académique appliqué à des problématiques industrielles. Je remercie également Adrien Delcamp, de Safran Ceramics et Christian Dussarat d'Air Liquide, pour leur intérêt scientifique dans mon travail, et pour les échanges pendant les

réunions. Je remercie aussi Thierry Renault avec qui j'ai passé un excellent moment à Air Liquide à Paris avant le début de mon doctorat, et qui aura su me guider pendant ma thèse.

Concernant l'utilisation du matériel de caractérisation, de préparation d'échantillons et des outils numériques, je remercie un grand nombre de personnes dont font partie : Hervé Plaisantin, qui m'a énormément aidé sur la caractérisation par MET de mes échantillons dans un moment compliqué pour moi car au terme de la rédaction ; Julien Danet, qui a participé à quelques campagnes MET et qui m'a aiguillé sur la caractérisation par DRX. Bien sûr, je vais aussi remercier la célèbre Muriel Alrivie, qui certes est intransigeante en début de thèse pour le respect à la lettre des méthodes de préparations d'échantillons, mais sans qui les paillasse des laboratoires seraient complètement désordonnées et inutilisables. Je remercie également Guillaume Couégnat pour m'avoir fourni les lignes de codes Python à partir desquelles j'ai pu programmer mes interfaces logiciels, et pour avoir installé une vingtaine de codes de chimie quantique sur ma demande alors que je n'en n'utilisais que 4. Tu auras été également à l'origine de bonnes discussions, lors des soirées au central en compagnie d'un burger au bacon.

J'ai également été aidé par du personnel externe au laboratoire, notamment Raphaël Mereau de l'ISM qui m'a aidé sur le calcul de constantes cinétiques, Michel Lahaye (Placamat) et Sophie Gouy (Centre Raymond Castaing) pour les analyses par microsonde X.

N'oublions pas non plus Philippe Suire et le personnel d'entretien du LCTS avec qui j'ai pu discuter quelques fois et surtout embêter vu le rangement approximatif de mon bureau pendant la thèse. Je remercie aussi Roger Fischer et Florence Croizer, pour m'avoir accompagné dans le processus de commande de matériel et de gaz au sein du laboratoire.

J'en arrive maintenant à la force brute du laboratoire, je veux parler des doctorants, stagiaires, post-docs, CDD, apprentis,... qui participent énormément à la bonne ambiance du laboratoire. Il y a beaucoup de noms à citer, mais j'aimerais commencer par Ben avec qui j'ai partagé mon bureau et vendu de nombreux Karsher. J'ai pris beaucoup de plaisir à décorer le bureau avec toi, et à animer des combats clandestins comme celui entre la coriace Dunlop et la féroce Schwaben ! Je vais également citer Jeannot, maître de jeu, plus impitoyable sur le papier que dans la réalité, et avec qui je pouvais faire plein de références, non comprises par Ben. Je remercie également Nicolas Guel, que j'ai si souvent appelé avant de prendre l'avion afin de le rassurer sur ma progression. Vincent Mazars, l'homme aux shooters rouges, responsable de la disparition de plusieurs stagiaires dans la guerre nous opposant à Taram et le Chaudron Magique. Je ne peux bien sûr pas oublier la team CVD et plus particulièrement Flo, qui par ses mots tendres et assassins m'a bien fait rigoler pendant la thèse. En parlant d'assassinat et de CVD, je n'oublierais pas Héloïse Delpouve, qui m'aura soutenu après mon accident du genou au ski.

Voici aussi une liste « quasi-exhaustive » des autres personnes du laboratoire que j'aimerais remercier :

- Team CVD (suite) : Antho (qui doit encore retrouver des post-it PSG dans son bureau), Pierre Bordenavet (et ses 90 spams à chaque nouvel onglet ouvert), Ben n°2 (nouveau responsable du bureau 69), Amine, Redouane, Sylvain, Michaël, Damien et Victor.
- La team JdR : Rhalg (frère Stark qui a perdu, et inventeur des solutions M1 et M2), Bombur (L'homme), Malbur (frère Stark et fan de raclette), feu Rodrick (fan de foot).
- La team coquilles : Marie (garde de nuit), JP (avec qui je monterais mon club de Karaoké), Manon (et ses cours de sauts en ski), Clémence (qui m'a mis la race en course au foot).
- La Blue Team : Sim (aka le traître), Paulo (et son dijo), Lily (sans qui nous serions sûrement portés disparus), Buchette (c'est buchette).
- La team Kfet : Inès et Laurine (qui auront perdu au concours de jardinage pour des raisons liées à l'alcool), Mandy et Arnaud (et les soirées The Big Lebowski), Cricri, Thierry, Seb, Felana (qui participent activement à la bonne ambiance du laboratoire)
- La team Titi Twister : Léonard (Duc de Bourgogne), Chap's (parce qu'il porte un chapeau), Caro (sûrement la seule à savoir bien cuisiner sans gluten), Arthour et ses drôles de dames : Constance et Marielle.
- La team stagiaire : Myriam (qui m'a bien accompagné sur la CVD de MS), Raph (frère Stark, dernier à tomber à la bataille des shooters), Lolo (aka spiderman), Sarah et Alice (sœurs Stark, qui ont

contribué à la définition du mot « astringent »), Lukaku, Joachim, Jason, Clément, Biscay, Antho, Guillaume, Damien, ...

- La Lubie qui m'aura aidé à bien décompresser en sortant du labo, lors notamment de contées asiatiques fabuleuses. Plus particulièrement le basque Quentin (aka Axiome), Alban (qui veut me voler mon accent), Elodie, Madeline, et Guillaume (qui arrivent à mettre l'ordre pendant les ateliers).
- David Stuart (un champion tout simplement)

Je ne vais pas oublier non plus les promos qui m'ont précédées : 2017 : Caro, Cora et Solène ; 2016 : Charlotte (grâce à qui j'ai pu intégrer le LCTS), Alex (les soirées tarot VIP et la découverte du BT59), Morgan (connu pour être nul en foot), Adrien (l'escargot en ski), Rémi (fort en tout, c'est énervant) et Simon E. (toulousain exporté en région parisienne).

Enfin, je finirais par ma famille et mes amis : mes parents et mes grands-parents que je suis allé voir de façon trop éparpées pendant ma thèse, mais qui m'ont bien aidé à me ressourcer, mes frères : Adri et Alex, qui ont bien compris qu'il ne fallait pas suivre la même voie que moi, mes oncles, tantes, cousins et cousines, dont Matthieu qui m'a initié à la physique des neutrinos. Je remercie également : Thibault, Thais, Boogie et Mathis (qui n'ont pas su discerner les moments où je triche dans les jeux de société), Marion sous la responsabilité de papa Gaël et de maman Lucile, et So, qui supervise l'ensemble du groupe.

“Comme dans le cas de VTS, la concordance entre les résultats expérimentaux et ceux issus du calcul [pour la décomposition de MS] n'est pas parfaite. ”

- Anthony Desenfant

“Lorsque l'eau monte, le bateau fait de même.”

- Jean-Patrick Goulmy

“Science is not about building a body of known “facts”. It is a method for asking awkward questions and subjecting them to a reality-check, thus avoiding the human tendency to believe whatever makes us feel good.”

- Terry Pratchett





# Introduction générale

## Chapitre 1 : Bibliographie

A. Le carbure de silicium comme matériau d'étude.....	4
1. Structure de SiC.....	4
2. Propriétés et applications.....	5
3. Elaboration du carbure de silicium.....	7
B. Précurseurs de SiC.....	13
1. Le système Si-C-H.....	13
2. Le système Si-C-H-Cl.....	22
Synthèse et conclusion.....	30

## Chapitre 2 : Moyens et méthodes

Introduction .....	47
A. Réacteur CVD multi-instrumenté .....	48
1. Moyen d'élaboration .....	48
2. Substrats utilisés.....	51
3. Microbalance .....	54
4. Spectromètre infrarouge.....	55
B. Caractérisation du solide.....	57
1. Nature des phases et composition.....	58
2. Analyse morphologie .....	60
C. Outils de modélisation.....	63
1. Modèles de la littérature.....	63
2. Calculs de données thermodynamiques .....	64
3. Calculs de constantes cinétiques.....	67
4. Evolution de la phase gazeuse.....	71
5. Bilan sur les outils de modélisation utilisée.....	72
Conclusion.....	72

# Chapitre 3 : Etude expérimentale de la CVD du vinyltrichlorosilane (VTS)

Introduction .....	83
A. Vitesse de dépôt et analyse du solide.....	84
1. Influence de la température.....	84
2. Influence du débit total.....	88
3. Influence de la pression .....	91
4. Influence de la composition du mélange initial.....	95
B. Analyse de la phase homogène.....	102
1. Influence de la température.....	102
2. Influence du débit total.....	106
3. Influence de la pression .....	109
4. Influence de la dilution.....	113
C. Bilan et discussion .....	115
1. Régime RCC1 .....	115
2. Transition carbone/carbure de silicium et hystérésis.....	116
3. Régimes cinétiques .....	120
4. Proposition d'un mécanisme de décomposition de VTS.....	122
Conclusion.....	123

# Chapitre 4 : Etude du méthylsilane (MS)

Introduction .....	134
A. Vitesses de dépôts et analyse du solide .....	135
1. Influence de la température.....	135
2. Influence du débit total.....	142
3. Influence de la pression .....	142
4. Influence de la dilution.....	147
B. Analyse de la phase homogène.....	152
1. Influence de la température.....	152
2. Influence de la pression .....	154
3. Influence du débit total.....	155
4. Influence du gaz diluant.....	157
5. Influence du rapport surface/volume.....	159
C. Discussion.....	159
1. Réactivité en phase homogène et hétérogène.....	159

2. Composition chimique du solide.....	161
3. Rôle du gaz diluant.....	162
4. Structure du solide.....	162
Conclusion.....	164
Références.....	166
Annexe 1 : Spectres Raman des dépôts formés à 2 kPa .....	170

## Chapitre 5 : Analyse des mécanismes en phase homogène et implications sur l'infiltration

Introduction .....	173
A. Mécanismes réactionnels liés aux deux systèmes .....	174
1. Calculs ab initio .....	174
2. Calculs de l'équilibre thermodynamique.....	175
3. Calcul des constantes cinétiques.....	177
4. Evolution de la phase homogène dans la zone chaude .....	182
5. Systèmes MS/Ar et MS/H <sub>2</sub> .....	188
B. Comportement en infiltration .....	191
1. Influence de la taille du pore.....	192
2. Système VTS/H <sub>2</sub> .....	193
3. Système MS/(Ar  H <sub>2</sub> ) .....	200
B. Discussion.....	207
1. Mécanismes de dépôt à partir du VTS.....	207
2. Infiltration à partir de VTS.....	210
3. Décomposition du méthylsilane.....	212
4. Infiltration à partir de MS .....	214
5. Comparaison des systèmes MS/Ar et VTS/H <sub>2</sub> en CVI.....	216
Conclusions.....	217

## Conclusion générale et perspectives



# Introduction générale

Les moteurs d'avions sont constitués de composants (aubes de turbines, mélangeur, compresseur) qui doivent être capables de supporter des contraintes mécaniques fortes, à des températures élevées ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ) sur des durées de l'ordre 60000 h. Il est difficile de trouver un matériau capable de résister à de telles conditions. La solution actuellement adoptée est l'utilisation de superalliages à base nickel qui sont tenaces, résistants à des températures relativement élevées et qui forment une bonne protection contre l'oxydation. Cependant, ces matériaux ont une densité importante ( $\approx 8,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et ne permettent pas, en l'état actuel des connaissances, de développer des moteurs capables de fonctionner à plus haute température afin d'augmenter leurs performances. Pour répondre à cette problématique, Safran Ceramics et le LCTS travaillent depuis plusieurs années sur le remplacement de ces superalliages par des matériaux composites à matrice céramique.

Les céramiques sont une classe de matériau présentant des densités généralement plus faibles que les métaux et des températures d'utilisation beaucoup plus hautes avec un risque d'oxydation modéré. Leur emploi devrait permettre alors un allègement des moteurs d'avions conduisant à une réduction des émissions de gaz à effets de serre ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ). Les principaux défauts de ces matériaux sont leur fragilité et la difficulté de leur mise en forme. Pour améliorer leur ténacité sans pour autant porter atteinte à leur propriété intrinsèque, ils peuvent être conçus sous forme de composites fibreux. Le matériau final porte le nom de composite à matrice céramique (CMC) et est noté A/B où A désigne le renfort fibreux et B la matrice. Ainsi, C/SiC réfère à un composite composé d'une préforme carbonée au sein d'une matrice en carbure de silicium. La préforme fibreuse est issue d'un tissage et la matrice est généralement infiltrée au sein du tissu par infiltration en phase gazeuse, plus communément appelée « Chemical Vapor Infiltration » (CVI).

La CVI est directement issue du procédé de dépôt en phase gazeuse (CVD, « Chemical Vapor Deposition »), qui consiste à déposer un film mince sur un substrat par décomposition d'un précurseur gazeux dans un réacteur à pression et température contrôlées. La nature et la qualité du dépôt dépendent notamment de ces deux derniers paramètres ainsi que de la nature du gaz injecté. La CVI se distingue de la CVD uniquement par la nature du substrat qui est alors poreux. Le but de la CVI est de combler au maximum la porosité initiale de ce dernier. Cela peut être fait notamment en évitant d'avoir des vitesses de dépôt élevées en surface et faibles à cœur, responsables d'un bouchage prématuré de la porosité ouverte et d'une infiltration médiocre au cœur de la préforme. Dans cette optique, il est généralement préférable de se placer dans des conditions où la vitesse de dépôt est faible (température modérée) et la pression relativement basse pour favoriser la diffusion du précurseur à cœur.

Le précurseur de carbure de silicium généralement utilisé dans ce procédé est le méthyltrichlorosilane (MTS,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ), qui contient à la fois l'élément carbone et l'élément silicium en quantité égale, ce qui à l'origine était considéré favorable à la formation d'un dépôt stœchiométrique. Il présente de plus, une bonne capacité d'infiltration à température modérée en permettant dans des conditions optimales, une diminution de la porosité à près de 10-15%. Cette aptitude à l'infiltration est toutefois difficilement perfectible pour ce précurseur, car la diminution de la vitesse de dépôt par limitation de la température entraîne la formation d'un excès de silicium, qui est par ailleurs néfaste pour la tenue au fluage du matériau final [1]. En outre, si la présence de l'élément chlore dans la formulation de MTS permet de diminuer la nucléation homogène (condensation d'espèces gazeuses instables en particules solides), en favorisant la formation d'espèces chorosiliciées, elle contraint également à un traitement chimique des effluents gazeux en sortie de réacteur.

Dans l'optique de remédier à ces inconvénients, Air Liquide, spécialiste de la synthèse de gaz, a proposé deux précurseurs susceptibles de remplacer le MTS pour l'infiltration de SiC pur : le vinyltrichlorosilane ( $C_2H_3SiCl_3$ , VTS) et le méthylsilane ( $CH_3SiH_3$ , MS).

Le premier se distingue du methyltrichlorosilane de par la présence d'une double liaison carbonée pouvant conduire à la formation d'hydrocarbures insaturés. Ces espèces sont considérées comme réactives en phase hétérogène et ainsi capables de compenser l'excès de silicium observé à partir de MTS à basse température pour obtenir un dépôt stœchiométrique. Le VTS n'a jamais été étudié en tant que précurseur de SiC pour une application quelconque en CVD. Le second précurseur proposé se différencie de MTS et de VTS par l'absence de chlore, ce qui permet une réduction des coûts de traitement des effluents chlorés en sortie de réacteur. Au contraire du premier, le méthylsilane a fait l'objet de recherches dans le domaine de la CVD et, de façon plus marginale en CVI. La littérature ne propose néanmoins pas suffisamment de données sur son aptitude à infiltrer en milieu poreux et sur le mécanisme de sa décomposition en phase homogène.

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est, dans un premier temps, de décrire les évolutions de la vitesse de dépôt, de la nature chimique et structurale du solide et de l'évolution de la phase homogène dans le réacteur en fonction des paramètres CVD, pour chacun des deux précurseurs d'étude. Dans un second temps, nous nous sommes efforcés de trouver les conditions de dépôt les plus intéressantes d'un point de vue infiltration, compte tenu des informations acquises précédemment. Enfin, la modélisation des réactions ayant lieu dans le réacteur et la confrontation avec les résultats expérimentaux ont permis de prédire les évolutions en phase homogène des réactifs et des produits, et d'identifier les précurseurs effectifs de dépôt de silicium et de carbone.

Le mémoire s'articule en cinq parties principales :

- Une synthèse bibliographique décrivant les applications et les procédés d'élaboration de SiC et présentant les travaux déjà effectués sur la CVD/CVI de carbure de silicium à partir de précurseurs issus des systèmes Si-C-H et Si-C-H-Cl.
- Un chapitre « Moyens et méthodes » précisant les outils d'élaboration utilisés ainsi que les techniques de caractérisation du dépôt et des gaz analysés en sortie de réacteur. Cette partie présente également la démarche adoptée pour la création et l'implantation de modèles numériques cinétiques et thermodynamiques de décomposition du méthylsilane et du vinyltrichlorosilane.
- La troisième partie est consacrée à l'étude du vinyltrichlorosilane comme précurseur de carbure de silicium. Ce chapitre s'attardera à présenter l'ensemble des résultats expérimentaux en termes d'évolution de la vitesse de dépôt, de composition et structure du solide, et de concentrations de gaz analysés en sortie de réacteur.
- La quatrième partie reprendra les éléments évoqués précédemment pour les appliquer au système composé de méthylsilane dilué dans de l'argon ou du dihydrogène.
- La cinquième partie fera une synthèse comparative sur le comportement des deux précurseurs en CVD et leurs principales différences en termes de mécanisme chimique homogène. Les résultats expérimentaux d'infiltration seront également détaillés et discutés, en comparant les deux précurseurs.

# Chapitre 1 : Bibliographie

## Table des matières

A. Le carbure de silicium comme matériau d'étude.....	4
1. Structure de SiC.....	4
2. Propriétés et applications.....	5
3. Elaboration du carbure de silicium.....	7
i. Voie liquide.....	7
ii. Voie solide.....	8
iii. Voie gazeuse.....	8
iv. Synthèse des voies d'infiltration de SiC dans une préforme fibreuse.....	12
B. Précurseurs de SiC.....	13
1. Le système Si-C-H.....	13
i. Les systèmes bi-sourcés $\text{SiH}_x + \text{C}_y\text{H}_z$ .....	13
ii. Le 1,3-disilabutane ( $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ ).....	16
iii. Autres polycarbosilanes utilisés en CVD.....	17
iv. Cas particulier du méthylsilane.....	19
2. Le système Si-C-H-Cl.....	22
i. Les systèmes bi-sourcés.....	22
ii. Précurseurs de type $\text{C}_2\text{H}_x\text{SiCl}_y$ .....	24
iii. Le cas du méthyltrichlorosilane ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , MTS).....	26
Synthèse et conclusion.....	30
Références.....	33



## A. Le carbure de silicium comme matériau d'étude

La première synthèse du carbure de silicium est attribuée à Jöns Jacob Berzelius, qui publia en 1824, un article relatif à l'élaboration d'un matériau constitué à la fois des éléments carbone et silicium. Plus tard, en 1893, Edward Goodrich Acheson déposa un brevet sur sa synthèse industrielle. Le procédé consiste en un chauffage par arc électrique d'une électrode carbonée placée dans un mélange de quartz et de graphite conduisant en la formation de carbure de silicium synthétique nommé « carborundum » [1]. En 1905, Henri Moissan réalisa des observations et des essais de densité et de stabilité sur des fragments de météorite récupérés à Cañon Diablo dans l'Arizona. Il mit alors en évidence la présence de carbure de silicium à l'état naturel qui fut appelé de son nom : le moissanite. Ce matériau a, de plus, été mis en évidence au sein d'étoiles riches en carbone démontrant son existence à une période antérieure à celle de la création du système solaire [2,3].

### 1. Structure de SiC

L'un des aspects remarquables de SiC est sa grande variété de formes cristallographiques ou polytypes (plus de 200 formes). Le polytypisme est une forme de polymorphisme restreinte à une seule dimension, se référant à des différences d'empilement des plans compacts d'atomes de carbone ou de silicium. Dans toutes ces formes, chaque atome de carbone (respectivement de silicium) présente une géométrie  $sp^3$  et est au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de silicium (respectivement de carbone), comme présenté en Figure 1.1.(a). Les différents polytypes peuvent tous être représentés par une succession de bicouches élémentaires constituées d'atomes de silicium et de carbone empilées selon les représentations données en Figure 1.1.(b) et (c). Ainsi, en fonction de l'enchaînement des plans A, B et C et d'une coordonnée de l'espace, il est possible de représenter les structures cubique, hexagonales et rhomboédriques de SiC. Par exemple, la structure cubique de type blende est décrite par l'enchaînement ABCABC présentée en Figure 1.1.(d), tandis que la structure hexagonale de type wurtzite est représentée par l'empilement ABAB en Figure 1.1.(e) [4,5].

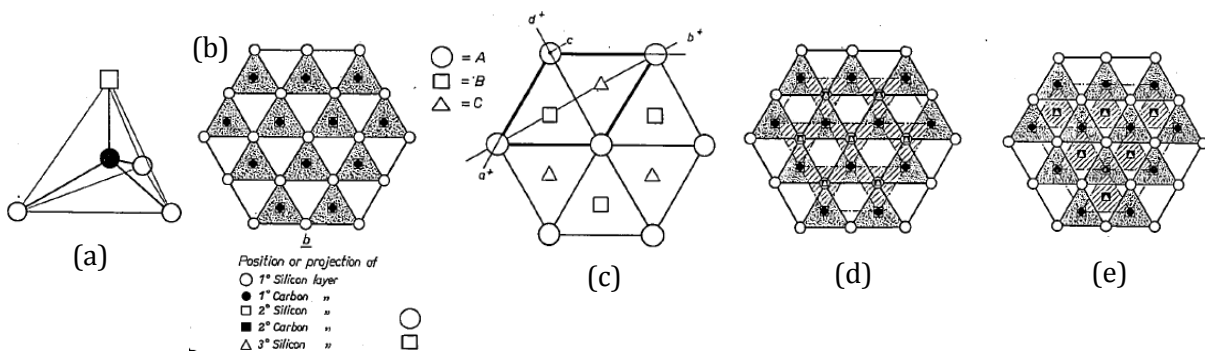


Figure 1.1 : Issue de [5] (a) Tétraèdre élémentaire de SiC ; (b) Projection d'une couche de tétraèdre de SiC ; (c) Projection des couches A, B et C de SiC ; (d) Projection de la structure cubique de SiC selon l'empilement ABC ; (e) Projection de la structure wurtzite de SiC selon l'empilement AB.

Il existe plusieurs notations pour différencier ces polytypes, l'une des plus courantes est la notation Ramsdell qui spécifie le nombre de bicouches qui forment le motif élémentaire et le type de structure : C pour cubique, H pour hexagonal ou R pour rhomboédrique. D'autres descriptions de la structure existent telles que celles de Jagodzinski et Zhadanov, basées sur l'empilement de bicouches hexagonales et cubiques dans la maille élémentaire, ou bien sur le nombre de rotations entre ces dernières. Le Tableau 1.1 présente les équivalences entre ces façons de décrire la structure des polytypes de SiC les plus communs [4,6]. Plus simplement, le SiC sous sa forme

cubique est nommé  $\text{SiC}_\beta$  et toutes les autres structures (hexagonales et rhomboédriques) sont regroupées sous la dénomination :  $\text{SiC}_\alpha$ .

Tableau 1.1 : Différentes notations des structures les plus communes de SiC.

Ordre d'empilement	Ramsdell	Jagodzinski	Zhadanov
ABC	3C	(k)	( $\infty$ )
AB	2H	(h) <sub>2</sub>	(11)
ABCB	4H	(hk) <sub>2</sub>	(22)
ABCACB	6H	(hkk) <sub>2</sub>	(33)
ABCBACABACBCACB	15R	(hkhkk) <sub>3</sub>	(32) <sub>3</sub>

Pour chacun de ces polytypes, la liaison entre l'atome de carbone et celui de silicium mesure approximativement 1,89 Å, et est à 88% covalente et à 12% ionique selon la formule de Pauli [4].

## 2. Propriétés et applications

La force de la liaison covalente précédemment évoquée donne au matériau une dureté très élevée comparable à celle du diamant, soit près de 13 sur l'échelle de Mohs (contre 15 pour le diamant et 14 pour le carbure de bore), s'accompagnant d'une très bonne inertie chimique et thermique, ainsi que de très bonnes propriétés mécaniques résumées en Tableau 2.1. Le carbure de silicium se décompose en graphite et silicium (liquide et vapeur) sous atmosphère inerte à plus de 2000 °C. Sous air, il s'oxyde à partir d'environ 800 °C pour former un film passivant de  $\text{SiO}_2$ , réduisant alors sa vitesse d'oxydation comparée à celle du carbure de silicium nu. Il est dissout par  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et KOH fondus. Vis-à-vis du silicium, ce matériau dispose d'une conductivité thermique plus élevée, due à sa forte énergie de liaison [7].

Tableau 2.1 : Propriétés générales de SiC.

Propriétés	SiC
Densité [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]	3,21 [8]
Coefficient d'expansion thermique [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	$3-4 \times 10^{-6}$ [8]
Conductivité thermique [ $\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]	3,3-4,9 [9]
Module d'Young [GPa]	450 [8]
Coefficient de Poisson	0,21 [8]

En termes de propriétés électriques, le carbure de silicium est un matériau semi-conducteur de type IV-IV présentant une large bande interdite. Celle-ci dépend notamment du degré d'hexagonalité du polytype étudié, c'est-à-dire du pourcentage de bicouches hexagonales dans sa structure. Sa valeur est comprise entre 2,2 eV pour le SiC cubique et s'élève jusqu'à 3,3 eV pour le 2H [9]. Les valeurs de quelques autres propriétés électriques sont données au Tableau 3.1 pour les polytypes 3C, 4H, 6H.

Tableau 3.1 : Propriétés électriques des polytypes 3C, 4H et 6H-SiC [10,11].

Propriétés	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Energie de la bande interdite [eV]	2,4	3,3	3,0
Energie de bande de conduction [eV]	2,390	3,265	3,023
Densité d'états de la bande de conduction [cm <sup>-3</sup> ]	1,5 x 10 <sup>19</sup>	1,8 x 10 <sup>19</sup>	8,8 x 10 <sup>19</sup>
Densité d'états de la bande de valence [cm <sup>-3</sup> ]	1,9 x 10 <sup>19</sup>	2,1 x 10 <sup>19</sup>	2,2 x 10 <sup>19</sup>
Nombre de porteurs de charges intrinsèques à 300 K [cm <sup>-3</sup> ]	0,1 - 0,15	5 x 10 <sup>-9</sup>	1-1,6 x 10 <sup>-6</sup>
Tension de claquage parallèle à l'axe c [MV.cm <sup>-1</sup> ]	1,2 - 1,4	2,2 - 2,8	2,5 - 3,0
Constante diélectrique	9.7	10	10
Vitesse de saturation [cm.s <sup>-1</sup> ]	2 x 10 <sup>7</sup>	2 x 10 <sup>7</sup>	2 x 10 <sup>7</sup>

Les excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques de SiC font de lui un candidat idéal pour de multiples applications.

#### **Microélectronique et optoélectronique :**

L'utilisation principale de SiC dans ce domaine concerne la réalisation de composants soumis à de fortes températures, fréquences et puissances électriques. SiC est alors particulièrement adapté à ces applications de par sa large bande interdite, et ses fortes conductivité thermique et tension de claquage. De plus, il est facile de le doper (type n ou p) par incorporation d'azote ou de phosphore (dopé n) ou bien de bore, d'aluminium ou de gallium (dopé p) [12]. Ainsi, il est utilisé au sein de transistors à effets de champs métal-oxyde (MOSFETs) capables d'opérer à haute température [13], de transistors à jonction bipolaires (TJB), de diodes Schottky intégrées à des capteurs de gaz [14-16] et de diodes électroluminescentes [17]. Son module d'Young élevé lui permet également d'être utilisé dans des systèmes micromécaniques (MEMS) [18].

#### **Biomédical :**

L'un des caractères remarquables du carbure de silicium est sa biocompatibilité. Associé à ses propriétés électroniques et mécaniques, il est employé pour la réalisation d'électrodes biomédicales [19,20] et d'implants orthopédiques [21].

#### **Optique :**

Le carbure de silicium est transparent pour les longueurs d'onde comprises entre 540 et 2000 nm (visible et proche infra-rouge). De fait, il est utilisé comme capteur capable de repérer des changements de température (par modification de l'indice de réflexion) au sein d'interféromètre Fabry-Pérot [22]. Des miroirs spatiaux composés de SiC sont également produits [23] et utilisés au sein de composites C<sub>f</sub>/SiC pour protéger les satellites géostationnaires contre la lumière du soleil [24].

#### **Nucléaire :**

Dans ce domaine, le carbure de silicium a été étudié particulièrement pour la conception de particules TRISO, pour les nouvelles générations de réacteurs nucléaires. Un schéma de ces particules est donné en Figure 6.1. Le carbure de silicium forme une couche intermédiaire dont le rôle est d'assurer la résistance mécanique face aux fortes pressions générées lors des changements dimensionnels intervenant dans le carburant après irradiation. Cette couche doit également favoriser les transferts thermiques avec l'extérieur [25,26]. Le SiC est également envisagé pour une utilisation sous forme de composites SiC<sub>f</sub>/SiC pour les parois des gaines de

combustibles [27,28] ou des éléments de structure des réacteurs nucléaires à fission et à fusion [29–31].

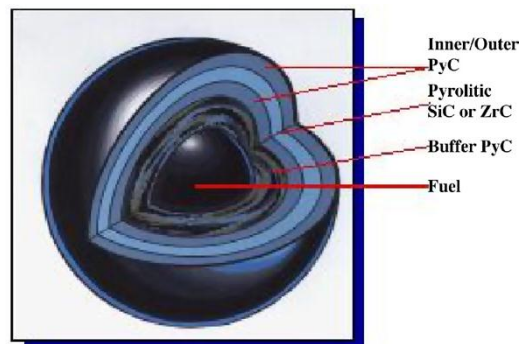


Figure 2.1 : Issue de [25]. Schéma de l'emplacement des différents constituants d'une particule TRISO utilisée dans les réacteurs nucléaires.

### Mécanique :

Pour ces applications structurales, SiC est généralement utilisé au sein de composites à matrices céramiques  $C_f/SiC$  ou  $SiC_f/SiC$ . Les premiers ont été employés dans la conception de boucliers thermiques de navettes spatiales potentiellement réutilisables [32] ainsi que dans la conception de freins pour l'aéronautique [33] et l'automobile [34]. De plus, il est utilisé couramment comme poudre abrasive pour l'usinage de métaux [35,36] ou en tant que renforts pour des outils de découpe sous forme de whiskers au sein de composites à matrice d'alumine [37].

## 3. Elaboration du carbure de silicium

Si la force de sa liaison covalente confère au carbure de silicium ses excellentes propriétés, elle en fait également un matériau difficile et coûteux à produire. La section suivante s'intéresse uniquement aux voies d'élaboration de SiC sous forme de matrice de composites, par voie liquide, par voie céramique et par voie gazeuse (Chemical Vapor Deposition/Infiltration, CVD/CVI). Ce dernier procédé faisant l'objet de la présente thèse, il sera davantage détaillé dans ce mémoire.

### i. Voie liquide

#### (a) Pyrolyse après imprégnation de polymère (PIP)

Cette méthode d'élaboration consiste à infiltrer un précurseur liquide (polymère précéramique sol-gel) de SiC au sein de préformes fibreuses puis à le pyrolyser. Le polymère utilisé appartient généralement à la famille des polycarbosilanes ou des poly(vinylsilane). Il est injecté dans le renfort via la technique de moulage par injection de résine (« Resin Transfer Molding » : RTM) à basse pression. L'utilisation d'un polymère ayant une viscosité faible et mouillant bien la préforme est alors à préconiser afin de favoriser le remplissage des pores. Dans certains cas, une aspiration de poudres submicroniques (APS) de SiC peut être réalisée avant l'imprégnation de polymère afin de pré-densifier le matériau [38]. En second lieu, le polymère est réticulé avant d'être pyrolysé pour former le matériau céramique final. Durant cette étape, un fort retrait volumique du matériau par dégazage de ses fonctions organiques peut être observé, et être à l'origine de la création de fissures dans la matrice céramique finale. Pour éviter cela, deux solutions ont été envisagées :

- Une réduction de la teneur des groupements organiques, qui pourrait de plus améliorer le rendement céramique,
- L'utilisation de polymères présentant des températures de réticulation faibles [39,40].

### (b) Procédé RMI

Ce procédé est basé sur l'infiltration de SiC par réaction entre du silicium liquide et du carbone présent dans la préforme fibreuse, soit sous forme de couches de pyrocarbone déposées par CVI, soit directement au niveau du renfort [41], soit en tant que poudres submicroniques de carbone infiltrées par APS [42]. La réaction entre le carbone solide et le silicium liquide conduit à la formation de carbure de silicium solide favorisant un meilleur mouillage par le liquide [43]. Cette réaction exothermique est très rapide et conduit à des temps d'élaboration courts. Cependant, des phénomènes dits de « choking-off » peuvent être rencontrés au cours desquels le silicium liquide n'a pas le temps de diffuser à cœur de préforme après fermeture de la porosité ouverte. Il est possible d'éviter cet effet en augmentant la taille des pores initiaux [44]. Dans ce cas, l'infiltration est bonne mais un excès de silicium n'ayant pas réagi est observé [41].

#### ii. Voie solide

Dans ce cas, des poudres submicroniques de SiC sont mises en suspension dans un liquide auquel a été ajouté des additifs de frittage tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{MgO}$ . Une imprégnation par cette suspension est réalisée sur la préforme. Il s'ensuit une étape de pressage à chaud au cours de laquelle les poudres sont frittées. Une forte teneur en additifs permet d'améliorer l'efficacité de cette dernière étape et d'accroître la densification du matériau final [45]. Toutefois, les températures et les pressions utilisées dans ce procédé restent relativement hautes ( $T \approx 1700 - 1800 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P \approx 10 - 20 \text{ MPa}$ ) [46,47], ce qui peut conduire à une dégradation des fibres [39]. De plus, les impuretés issues de l'ajout d'additifs peuvent pénaliser l'utilisation du composite dans certaines applications [25].

#### iii. Voie gazeuse

Les premiers dépôts par voie gazeuse ou « Chemical Vapor Deposition » (CVD) datent des années 1880-1890 et concernent la réalisation de couches minces de carbone et de métaux [48]. Ce procédé consiste en la formation d'une phase solide à la surface d'un substrat par réaction chimique d'un gaz activé énergétiquement. Communément, ces réactions sont initiées en imposant une température élevée dans l'enceinte où circulent les gaz, c'est la CVD dite thermique.

Le dépôt voie gazeuse fait intervenir plusieurs étapes successives de diffusion, convection et réactions chimiques présentées en Figure 3.1 :

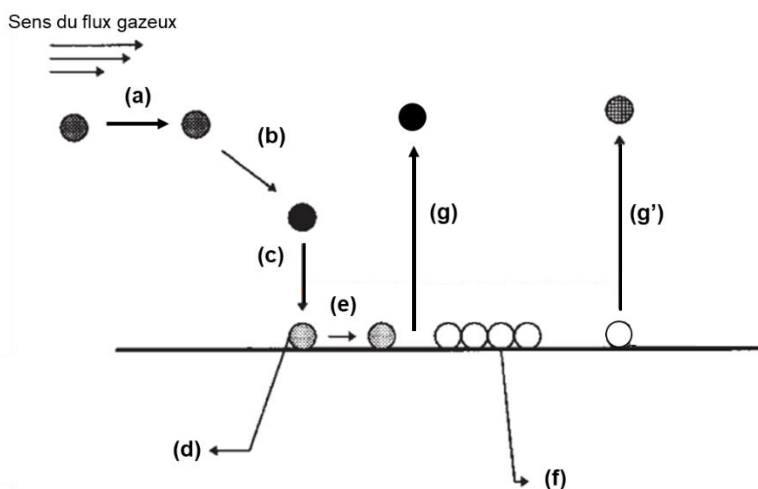


Figure 3.1 : Principales étapes intervenant dans le procédé de CVD.

- (a) Convection forcée des gaz
- (b) Réactions en phase homogène
- (c) Transport des gaz au voisinage du substrat par diffusion
- (d) Adsorption des gaz sur le substrat
- (e) Réactions chimiques en phase hétérogène et diffusion sur le substrat
- (f) Nucléation
- (g) et (g') Désorption d'espèces adsorbées, susceptibles de réagir en phase homogène, et convection forcée du gaz vers la sortie de la zone de dépôt.

Note : La notion de couche limite n'a pas été introduite ici, car le profil de diffusion dépend de chaque espèce considérée.

En fonction des conditions de dépôt, certaines étapes peuvent prendre plus de temps et limiter la vitesse globale du procédé. Deux principaux types de régime caractérisés par des étapes limitantes différentes peuvent être distingués. Ils conduisent à des évolutions particulières de la vitesse de dépôt en fonction des conditions imposées (température, débit, pression,...). Ces étapes limitantes et les régimes associés sont résumés ci-dessous.

- **Limitation par le transport de matière (RTM)** : l'étape (c) de diffusion des espèces chimiques au travers de la couche limite est la plus lente (l'étape (a) étant supposée beaucoup plus rapide). Dans ce régime, les concentrations des espèces au niveau du substrat sont généralement proches de l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, la vitesse de dépôt augmente linéairement avec le débit de gaz et varie peu avec la température (Figure 4.1).
- **Limitation par les réactions chimiques (RCC)** : ce régime est favorisé à basse température, basse pression et fort débit de précurseur. La limitation peut provenir soit de la cinétique des réactions en phase homogène (étape (b)) ou de celle des réactions de surface (étapes (d) et (e)). Dans les deux cas, la vitesse de dépôt augmente exponentiellement avec la température (loi d'Arrhenius) et varie peu avec le débit total (à temps de séjour constant) [48,49] (Figure 4.1).

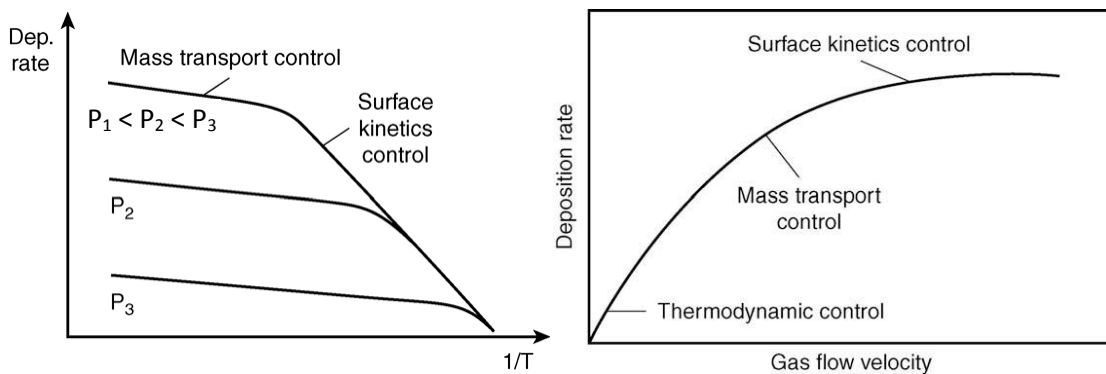


Figure 4.1 : Issue de [49]. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température, pression et vitesse de gaz pour les différents régimes rencontrés en CVD. Note : La pression totale est augmentée indépendamment de la pression partielle en précurseur.

Comme vu précédemment, la température et le débit total sont donc susceptibles d'influer sur la vitesse de dépôt en fonction de l'étape limitante du procédé. Ces paramètres jouent également un rôle sur la nature du dépôt : sa composition chimique, sa structure, sa texture et sa microstructure. La liste suivante présente le lien entre les autres paramètres du procédé et les phénomènes mis en jeu.

- Réactions homogènes : temps de séjour en zone chaude
- Nucléation / croissance : nature du substrat, temps de dépôt (transitoires de courtes durée)
- Epaisseur de la couche limite de diffusion : vitesse de gaz, pression totale
- Réactions hétérogènes / homogènes : rapport S/V

Plusieurs formes de CVD peuvent être distinguées en fonction de la nature du précurseur employé (gaz, liquide, organo-métallique), leurs conditions d'injection (en continu ou pulsé), la nature du substrat (dense, poreux, poudres fluidisés) ou le type d'activation des réactions chimiques (thermique, plasma, IR, UV, micro-ondes).

Au sein d'un réacteur de CVD à circulation continue de gaz possédant un chauffage thermique, deux configurations peuvent être différenciées : les dispositifs à parois chaudes et à parois froides.

Dans le premier cas, le gaz est chauffé avant d'atteindre le substrat (réacteur piston). Le temps de séjour du gaz dans la zone chaude peut alors être calculé à partir de l'équation 1.1.

$$\tau_s = \frac{L \times S}{Q_{tot}} \times \frac{T^0}{T} \times \frac{P}{P^0} \quad \text{Equation 1.1}$$

Ce paramètre mesure le temps dont le gaz dispose pour réagir lorsqu'il est soumis à une température (T) et une pression (P) donnée. Les réacteurs à parois chaudes offrent un meilleur contrôle de la décomposition des précurseurs en phase gazeuse et une distribution thermique plus homogène [50].

Dans le cas des réacteurs à parois froides, seul le substrat est chauffé et les réactions en phase homogène sont alors extrêmement limitées. Ce type de réacteur permet d'éviter la formation de dépôts parasites sur les parois du réacteur et de limiter ainsi les phénomènes d'appauvrissement en réactifs.

Comparée aux voies d'élaboration citées précédemment (PIP, RMI, frittage), la CVD permet un bon contrôle de la composition, la structure et la morphologie du solide. De fait, les matériaux élaborés par ce procédé surpassent tous les autres en termes de densité et propriétés mécaniques.

La croissance de SiC<sub>β</sub> en CVD démarre à partir des microcristaux maclés issus de phénomènes de nucléation, qui vont ensuite grossir de façon colonnaire perpendiculairement au substrat et le plus souvent dans la direction <111> du réseau cristallographique [51]. Un élargissement du diamètre des grains en fonction de leur hauteur est observé, évoluant suivant une loi puissance d'exposant compris entre 0,4 et 0,8. La texture du matériau final et la microstructure colonnaire sont généralement gouvernées par les grains ayant les vitesses de croissance les plus importantes au dépend des grains ayant les vitesses plus faibles [52]. En outre, la faible énergie des fautes d'empilement des plans denses dans la direction <111> du carbure de silicium cubique entraîne le plus souvent la formation d'un dépôt de SiC<sub>β</sub> fauté par CVD [53].

Dans le cas des CMC, le procédé utilisé pour l'élaboration de la matrice au sein de la préforme fibreuse est appelé Chemical Vapor Infiltration (CVI ou I-CVI dans le cas où elle est réalisée à température et pression fixées). Cette technique d'élaboration se démarque de la CVD simplement par l'utilisation d'un substrat poreux. L'objectif est alors d'adapter les conditions afin de réduire la porosité finale grâce à la formation d'un dépôt homogène en épaisseur, en surface comme à cœur.

En pratique, il peut exister des différences de vitesse de dépôt, de composition chimique, de structure et de microstructure du solide élaboré entre la surface et le cœur du substrat. En effet,

à mesure que le gaz diffuse au sein d'un pore, son temps de séjour augmente et le mélange s'appauvrit progressivement en espèces réactives et s'enrichit en produits de réaction. De plus, le débit des espèces gazeuses varie avec le diamètre des porosités, et modifie leur pression partielle. Le régime de dépôt peut alors varier entre la surface du substrat et au sein de ses porosités en fonction de la taille de ces dernières. Ainsi, si le libre parcours moyen des particules ( $\lambda$ ) est largement inférieur à la taille caractéristique des porosités ( $a$ ), la vitesse de dépôt peut être limitée par la diffusion du précurseur à l'intérieur de l'échantillon, alors qu'elle est limitée par les réactions chimiques en surface [54].

L'importance relative des phénomènes cinétiques face à ceux de diffusion au sein d'un pore peut être évaluée à l'aide du module de Thiele ( $\Gamma$ ). Il s'agit d'un paramètre adimensionnel jugeant l'importance de la cinétique chimique hétérogène vis-à-vis des phénomènes de transport de matière par diffusion. Il s'exprime selon l'équation 2.1.

$$\Gamma = \sqrt{\frac{k_{het} \times L^2}{r \times D}} \quad \text{Equation 2.1}$$

$k_{het}$  désigne la constante cinétique de la réaction hétérogène ;  $L$  la longueur du pore ;  $r$  son rayon et  $D$  le coefficient de diffusion de Fick du gaz dans le pore [55].

Il est généralement conseillé d'utiliser des conditions favorables à un module de Thiele faible ( $\Gamma \ll 1$ ) pour améliorer la densification de la préforme. Cela se traduit en pratique par l'utilisation de pressions faibles accélérant la diffusion du gaz au sein du substrat. Cela est toutefois à nuancer dans le cas où le transport de matière est dans un régime de diffusion de Knudsen ( $\lambda \ll a$ ), pour lequel le facteur de diffusion est constant vis-à-vis de la pression, et dans le cas où l'ordre cinétique apparent est négatif (phénomène d'inhibition). De plus, de par la forte dépendance en température de la constante cinétique, comparativement à celle du coefficient de diffusion, les basses températures sont à privilégier [56]. Dans ces conditions, les vitesses de dépôt sont généralement très faibles, ce qui peut évidemment nuire à une production industrielle.

Dans ce cadre, différentes procédures expérimentales ont été mises au point pour permettre à la fois une densification la plus complète possible et une vitesse de dépôt élevée [57]. Parmi ces techniques, l'une des plus communes consiste à utiliser des conditions moins propices à l'infiltration mais plus favorables à des temps de dépôt courts, puis à successivement éliminer la croûte obstruant les porosités de surface, fermées pendant l'étape d'infiltration. Après avoir effectué ces étapes, une nouvelle infiltration de SiC est réalisée par CVI où le chemin d'accès aux porosités pour le gaz est de nouveau libre [58].

De surcroît, il existe d'autres procédés que l'I-CVI qui permettent d'améliorer la densification tout en conservant un temps de dépôt acceptable pour une utilisation à plus grande échelle (Figure 5.1) [59,60] :



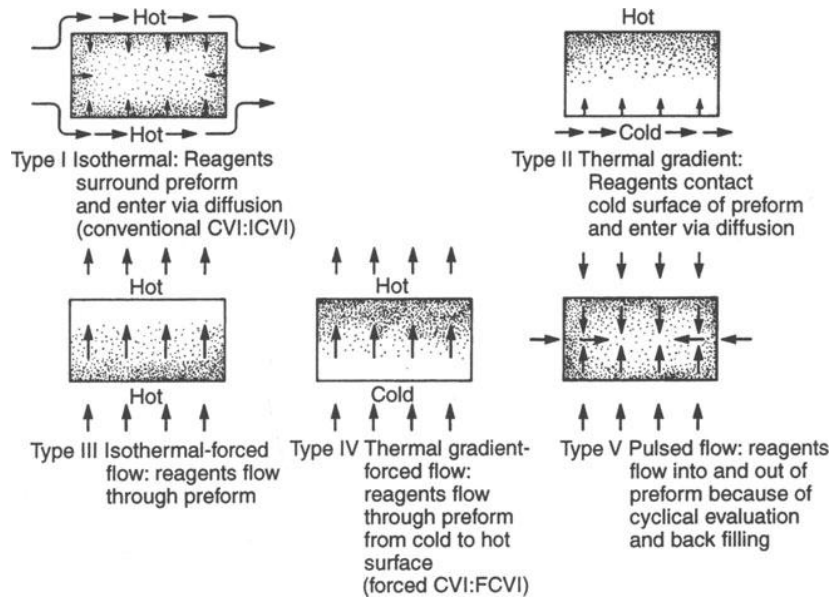


Figure 5.1 : Issue de [58]. Schéma de procédés alternatifs à la CVI.

- La CVI à gradient de température (TGCVI) consiste à appliquer une température plus élevée à cœur de matériau qu'en surface afin d'accélérer les réactions chimiques conduisant au dépôt dans les porosités de la préforme. On peut aussi appliquer un gradient de température d'une face à l'autre de la pièce pour faire progresser un front de densification.
- La CVI à flux forcée (FCVI) permet d'avoir une pression plus élevée en surface de préforme dans le but de forcer le gaz à passer au sein du matériau. Cette technique peut être également couplée à la CVI à gradient de température. Sa mise en place peut toutefois conduire à des gradients d'épaisseur dans le cas de préformes à géométries complexes.
- La CVI à flux pulsée (PF-CVI) fait intervenir une alternance d'étapes d'injection de gaz et de pompage de façon cyclée. Ainsi les gaz entrent dans la préforme et les produits gazeux issus de la réaction de dépôt sont rapidement évacués en sortie de réacteur à condition que ce dernier ne présente pas un volume trop important.

#### iv. Synthèse des voies d'infiltration de SiC dans une préforme fibreuse

Le Tableau 4.1 présente les avantages et inconvénients liés à chaque procédé décrit dans les paragraphes précédents [10,36]. Il est à noter que la méthode d'élaboration par CVI est la seule permettant de réaliser facilement un dépôt stœchiométrique et offrant un bon contrôle de la microstructure.

Tableau 4.1 : Récapitulatifs des avantages et inconvénients liés aux voies d'élaboration détaillés en A.3.

Procédé	PIP	RMI	Frittage	CVI
<b>Avantages</b>	Contrôle de la microstructure	Densification complète et rapide	Densification complète et rapide	Bon contrôle de la stœchiométrie et de la microstructure du dépôt
<b>Inconvénients</b>	Nécessite plusieurs cycles d'imprégnation/pyrolyse pour une densification complète → temps long Fort retrait volumique de la matrice pendant la pyrolyse. Présence de carbone libre	Dégradation de la préforme par le silicium liquide. Présence de silicium libre	Dégradation de la préforme pendant le pressage à chaud. Présence d'additifs dans la matrice formée	Présence de porosités résiduelles. Densification lente

Afin de tirer parti des effets bénéfiques de chaque procédé, des méthodes hybrides sont adoptées. Parmi celles-ci, les plus courantes consistent en la réalisation d'un dépôt de SiC par CVI ou PIP dans une préforme suivie d'une étape de MI ou RMI pour finir de densifier le composite final [39,61].

Comme vu précédemment, la CVD/ CVI est la technique la plus robuste pour infiltrer un dépôt de carbure de silicium ayant des propriétés mécaniques élevées au sein d'une préforme fibreuse. La thèse s'est donc intéressée à ce procédé pour la conception de CMC SiC/SiC. Dans la suite, la discussion sera axée sur le choix des précurseurs gazeux, les conditions opératoires et leur comportement.

## B. Précurseurs de SiC

### 1. Le système Si-C-H

La croissance de SiC par CVD à partir de précurseurs issus du système Si-H-C a largement été étudiée pour des applications en rapport avec la microélectronique. Elle est particulièrement utilisée pour la fabrication de LED bleues et de systèmes micromécaniques (MEMS)[62]. Contrairement aux autres polytypes, SiC<sub>β</sub> peut être plus facilement déposé sur des wafers de silicium et permet une plus grande mobilité électronique [63]. En règle générale, une croissance épitaxiale de SiC est recherchée après avoir effectué au préalable une étape de carburation sur un wafer de silicium.

Dans un premier temps, les études réalisées sur des précurseurs bi-sourcés seront détaillées. Dans un second temps, le comportement de quelques précurseurs du système Si-H-C largement étudiés dans la littérature seront présentés en s'intéressant notamment au 1,3-disilabutane et aux précurseurs de type (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>SiH<sub>4-x</sub> pour x ∈ [2 ; 4]. Le cas où x = 1, correspondant au méthylsilane, étudié pendant la thèse, fait l'objet d'une attention plus particulière. Il sera discuté plus amplement en B.1.3. Le lecteur est invité à regarder l'état de l'art de Selvakumar et al. pour une liste plus exhaustive de précurseurs issus de ce système [25].

#### i. Les systèmes bi-sourcés SiH<sub>x</sub> + C<sub>y</sub>H<sub>z</sub>

Le Tableau 5.1 présente les principaux précurseurs bi-sourcés et leurs conditions d'utilisation respectives étudiées en CVD et décrites dans cette section.

Tableau 5.1 : Précurseurs bi-sourcés issus du système Si-H-C étudiés dans la littérature.

Systeme chimique	T [°C]	P [kPa]	Q <sub>H<sub>2</sub></sub> [slm]	Q <sub>SiH<sub>4</sub></sub> [sccm]	(C/Si) <sub>at</sub>	Référence
SiH <sub>4</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1400 - 1600	4 - 100	6 - 50	0,9 - 950	0,5 - 5	[64-68]
SiH <sub>4</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1500 - 1850	10 - 35	2,8 - 5	7 - 20	0,1 - 1	[69,70]
SiH <sub>4</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	850 - 1100	2,7	0.133	8.6	4	[71]

Ces précurseurs sont fréquemment utilisés pour l'élaboration de 4H ou 6H-SiC sur des wafers de SiC par croissance épitaxiale. Dans ces conditions, l'emploi de températures élevées est généralement recommandé.

L'utilisation de ces dépôts en micro-électronique requiert la formation de carbure de silicium avec un minimum de défauts susceptibles de réduire les performances du semi-conducteur. Dans ce contexte, il est préférable de diminuer la concentration en réactif vis-à-vis de celle du gaz porteur (H<sub>2</sub>) afin de réduire la rugosité du matériau final [72]. Ce résultat explique la présence de fortes dilutions dans les conditions d'essais présentées au Tableau 5.1. Toutefois, la réduction de l'apport en réactif contribue à une diminution de la vitesse de dépôt préjudiciable en vue d'une éventuelle production à grande échelle.

- **Composition du mélange initial**

L'étude la plus détaillée sur le procédé CVD de SiC sur ces systèmes est réalisée par Ellison et al. [69] qui ont travaillé sur les précurseurs SiH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ils montrent qu'il est possible de conserver une surface de dépôt lisse en augmentant la pression partielle des réactifs (à (C/Si)<sub>at</sub> = 0,55, T = 1760 °C, P = 21 kPa et Q<sub>H<sub>2</sub></sub> = 3,4 slm), et en conservant de fortes vitesses de dépôt. Toutefois, ils observent une dégradation de la qualité du film lorsque P<sub>SiH<sub>4</sub>,ini</sub> > 100 Pa.

La modification du rapport (C/Si)<sub>at</sub> constitue également un second levier pour modifier la vitesse de dépôt sans trop affecter sa rugosité. Aux faibles valeurs de (C/Si)<sub>at</sub>, la croissance de SiC semble être limitée par l'apport en précurseur carboné, comme le montre l'augmentation de la vitesse de dépôt avec le rapport (C/Si)<sub>at</sub>. À l'inverse, aux hautes valeurs de (C/Si)<sub>at</sub>, la vitesse de dépôt n'est pas modifiée. Cette évolution est expliquée par un changement de l'espèce limitante, carbonée puis siliciée, lors de l'élévation de (C/Si)<sub>at</sub>. Ce phénomène est également constaté sur le système SiH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [67].

De plus, la nature du précurseur carboné est cruciale. Ce dernier modifie la taille de l'intervalle de (C/Si)<sub>at</sub> au sein duquel un dépôt lisse de SiC peut être obtenu. Ainsi, l'utilisation de méthane conduit à des dépôts rugueux indépendamment des conditions testées, tandis que celle de propane permet d'avoir une gamme de ratio (C/Si)<sub>at</sub> propice à une faible rugosité de surface qui est plus grande que celle mesurée pour les systèmes SiH<sub>4</sub>/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)/H<sub>2</sub> [73].

- **Vitesse et uniformité du dépôt**

Dans le cas d'une limitation par les espèces siliciées ((C/Si)<sub>at</sub> élevée), l'énergie d'activation apparente de la vitesse de dépôt est d'environ 184 kJ.mol<sup>-1</sup> et ne varie pas en fonction de la nature de l'espèce recouvrant la surface (C ou Si) pour T ∈ [1600 ; 1800] °C. Au-delà de 1800 °C, la vitesse de dépôt décroît avec la température du fait d'une plus grande désorption des espèces réactives, combinée à un fort appauvrissement du mélange réactif.

Ce dernier phénomène est observé au travers d'une diminution de la vitesse de dépôt le long du réacteur dans la direction du flux gazeux. À l'inverse, aux basses températures, la cinétique de dépôt augmente le long du réacteur du fait de l'augmentation du temps de séjour. La modification du flux d'hydrogène peut contrebalancer ce défaut d'uniformité au profit d'une réduction de la vitesse de dépôt [69]. Des cartographies de l'épaisseur de dépôt en fonction du débit d'hydrogène, sur le système  $\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$  montrent qu'il existe un domaine restreint de débit d'hydrogène pour lequel le dépôt est à peu près uniforme sur le substrat. Si le débit est trop faible, le dépôt est susceptible d'être plus épais dans la zone la plus proche de l'entrée des gaz. Inversement, il l'est dans la zone la plus proche de l'évacuation des gaz lorsque le débit est trop élevé [65].

De même, la pression de travail influe sur le gradient de vitesse de dépôt. Ainsi, avec  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  à  $1770^\circ\text{C}$ ,  $(\text{C}/\text{Si})_{\text{at}} = 0,4$ , et  $Q_{\text{H}_2} = 3,2$  slm, une diminution de la pression de 35 à 20 kPa permet d'améliorer l'uniformité tout en augmentant la vitesse de dépôt [69]. Une évolution similaire est constatée sur le système  $\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ , qui est expliquée par une plus grande diffusion des espèces au travers de la couche limite, ainsi qu'une meilleure mobilité des espèces adsorbées par réduction de la pression [66].

- **Nucléation en phase homogène**

L'un des principaux problèmes évoqués lors de l'utilisation des systèmes bi-sourcés Si-H-C est la formation de particules de silicium dans la phase gazeuse pendant le procédé. Elles sont généralement observées aux fortes pressions partielles de  $\text{SiH}_4$ . Dans ce contexte, il est indispensable de travailler avec des flux d'hydrogène importants et un rapport  $(\text{C}/\text{Si})_{\text{at}}$  suffisamment élevé. L'emploi de températures favorisant l'évaporation de  $\text{Si}_{(s,l)}$  peut également être envisagé en vue d'éviter la formation de condensats de silicium, au risque toutefois de diminuer la vitesse de dépôt [69].

- **Conditions de dépôt optimales pour une croissance de SiC par épitaxie**

L'ensemble des travaux expérimentaux cités précédemment met en évidence l'importance du contrôle des concentrations en espèces gazeuses sur la composition du dépôt. Les conditions en pression, température et débit d'hydrogène permettent quant à elles d'améliorer l'uniformité et la morphologie du dépôt. L'ensemble de ces paramètres doit donc être maîtrisé afin d'obtenir un dépôt de SiC pur sans trop de défauts et à des vitesses raisonnables (Figure 6.1) [67,70].

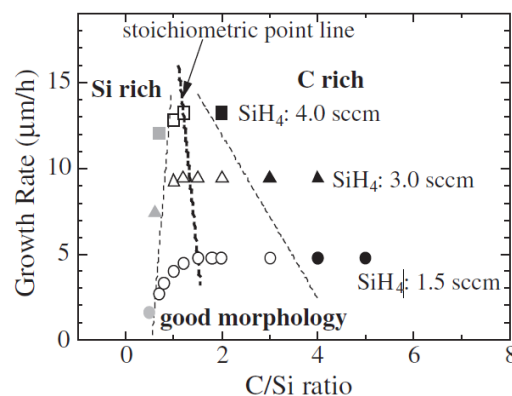


Figure 6.1 : Issue de [67]. Vitesses et compositions chimiques des dépôts réalisés par Danno et al.[67] sur le système  $\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$  à 11 kPa,  $1550^\circ\text{C}$ , sous 10 slm d'hydrogène pour différents débits de  $\text{SiH}_4$  et ratio  $(\text{C}/\text{Si})_{\text{at}}$ .

- **Modélisation de la phase homogène**

Les précurseurs bi-sourcés du système Si-C-H font l'objet de modèles numériques visant à prédire l'évolution des espèces gazeuses et de la vitesse de dépôt dans le réacteur de CVD. Allendorf a calculé les constantes thermodynamiques d'un groupe de molécules de ce système [74]. En utilisant ces données, il a ainsi pu prédire l'évolution de la phase gazeuse à l'équilibre et montrer la forte stabilité en phase homogène des espèces siliciées formées pendant le procédé et très réactives en phase hétérogène à haute température. Il estime alors que le remplacement de l'hydrogène par un gaz neutre tel que l'argon permet de diminuer l'excès de silicium observé expérimentalement en favorisant la formation de Si<sub>2</sub>C et SiCH<sub>2</sub>, qui sont susceptibles de générer du carbone et du carbure de silicium [75,76].

Stinespring et al. prédisent également la formation de Si<sub>2</sub>C ainsi que de CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> en quantité non négligeable à l'équilibre. Ils montrent toutefois que les espèces présentant une liaison Si-C sont produites à des vitesses trop faibles cinétiquement et ne semblent donc pas contribuer au dépôt de SiC [77]. Partant de cette hypothèse, De Persis et al. proposent un mécanisme simplifié thermodynamique et cinétique en phase homogène basé uniquement sur des réactions mettant en jeu des espèces Si-H et C-H, c'est-à-dire, sans liaison Si-C. Il ressort de cette étude que SiH<sub>2</sub> est produit très rapidement à partir de SiH<sub>4</sub> avant de former Si<sub>3</sub> et Si, tandis que la phase carbonée issue de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> est constituée majoritairement de CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, suivie de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub> [78]. Danielsson et al. ont comparé ce modèle à celui d'Allendorf, plus complet et l'un des leurs, sans intégrer d'espèces organosiliciées. Ils montrent qu'il y a une bonne adéquation entre leur modèle et celui d'Allendorf tandis que celui de De Persis et al. présente quelques différences au niveau de la phase carbonée, pour laquelle la formation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est plus faible. Cette différence est expliquée par un défaut de réactions mettant en jeu CH<sub>2</sub> [79].

Danielsson et al. utilisent en outre un modèle couplant des réactions homogène et hétérogène, en utilisant des coefficients de collage d'espèces gazeuses. Ce mécanisme permet d'identifier les espèces à l'origine des limitations de croissance de SiC observée expérimentalement en fonction du rapport (Si/C)<sub>at</sub> du mélange initial gazeux injecté. Leur modèle a été comparé à celui élaboré par Allendorf. Les auteurs estiment que les valeurs des coefficients de collage estimés par Allendorf sont sous-estimées pour les espèces carbonées C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [80,81]. Enfin Raffy et al. se sont intéressés à l'importance de la phase organosiliciée et particulièrement à la cinétique de formation de CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>. Ils constatent que la concentration de cette espèce n'est pas négligeable [82]. La formation d'espèces organosiliciées en phase homogène est également constatée dans d'autres travaux [83–85].

Enfin, à partir de données expérimentales, Hong et al. font l'hypothèse qu'il est possible de former des polymères de types -(SiH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- lors de l'utilisation de SiH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar en CVD à des températures et des taux de dilution faibles. La taille de ces espèces croît avec la distance parcourue le long du flux gazeux en zone chaude et expliquent la formation d'un dépôt poreux riche en carbone proche de la sortie du réacteur contrastant avec un dépôt plus dense en entrée de réacteur où ces polymères ne sont pas encore formés [71].

- ii. **Le 1,3-disilabutane (CH<sub>3</sub>SiH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub>)**

Ce précurseur fait partie des plus étudiés dans la catégorie des carbosilanes utilisés pour le dépôt de carbure de silicium par voie gazeuse. Comme pour le méthylsilane, il s'agit d'un précurseur monosourcé avec un ratio (C/Si)<sub>at</sub> de 1, non toxique et non pyrophorique (contrairement à SiH<sub>4</sub>). Ces caractéristiques rendent sa mise en œuvre plus simple pour la réalisation de dépôts stœchiométriques. De surcroît, il permet de générer SiC à des températures relativement faibles

comparées à celles employées lors de l'utilisation de précurseurs bi-sourcés présentés précédemment [18,86].

À faible température, le 1,3-disilabutane permet de générer du carbure de silicium cubique utilisé notamment en microélectronique pour la conception de MEMS [86–90].

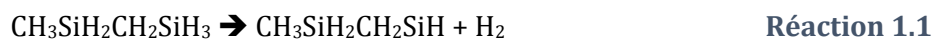
- **Vitesse, morphologie et composition du dépôt**

En réacteur à parois froides, à très basse pression ( $< 1 \times 10^{-3}$  Pa), le 1,3-disilabutane génère un dépôt amorphe, rugueux et riche en silicium libre à basse température ( $< 700$  °C). Dans ce domaine, la vitesse de croissance est limitée par les réactions en surface et une énergie apparente de  $67 \text{ kJ.mol}^{-1}$  est mesurée. Au-dessus de  $700$  °C, du carbure de silicium lisse et pur est formé présentant un taux de cristallinité croissant avec la température. Au-delà de  $800$  °C, la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de la température ( $E_a = -158,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) ou la diminution de pression, du fait probablement de l'activation de réactions de désorption. La réduction de la pression permet toutefois de favoriser une croissance épitaxiale sur un substrat de silicium orienté (001) et un abaissement de la rugosité à  $T > 950$  °C [87,91]. L'utilisation d'une pression plus élevée (67 Pa) est responsable d'une perte d'épithaxie et la formation d'un dépôt polycristallin au-delà de  $800$  °C, ayant toutefois une rugosité plus faible [92].

En réacteur à parois chaudes, le film formé est amorphe, stœchiométrique, rugueux et poreux à  $700$  °C. Il devient plus dense et lisse à  $800$  °C, de par une plus grande mobilité des espèces adsorbées. Dans ces conditions, le comportement du précurseur est assez similaire à celui du polysilaéthylène, à la différence que ce dernier donne des dépôts ayant une plus grande rugosité et une plus grande vitesse de dépôt, expliquées par la présence d'un plus grand nombre d'unités de SiC dans sa formule. De  $650$  à  $700$  °C, la vitesse de dépôt avec le 1,3-DSB semble être limitée par les réactions chimiques, mais on observe en zone chaude un phénomène d'appauvrissement du mélange réactif, mis en évidence par un ralentissement de la croissance de SiC dans le sens du flux gazeux [93]. Ce résultat semble indiquer qu'un changement de régime de dépôt a lieu dans la longueur du réacteur. À plus faible pression, une meilleure uniformité du dépôt est observée à  $T < 800$  °C en conservant un ratio  $(C/Si)_{at}$  de 1. Au-delà de  $800$  °C, un excès de carbone apparaît et le dépôt est plus cristallin. Il est constaté également que la vitesse de dépôt n'est plus uniforme le long de l'échantillon [88]. Une croissance épitaxiale peut être achevée à  $925$  °C dans la mesure où l'épaisseur du dépôt ne dépasse pas  $50 \mu\text{m}$ . Lorsque cette limite est dépassée, l'ordre cristallographique est perdu [94].

- **Réactions de décomposition**

La voie principale de décomposition du 1,3-disilabutane est l'élimination d'hydrogène au travers de la **Réaction 1**.



Cette réaction a lieu à hautes températures ( $> 800$  °C) et contribue à une forte augmentation de la vitesse de dépôt via l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{SiH}$ , très réactif en surface. A plus basse température ( $T \in [400 ; 800]$  °C), la décomposition du précurseur en phase homogène conduit en la formation de  $\text{CH}_4\text{Si}$  selon la **Réaction 2**, jouant le rôle de précurseur effectif de SiC dans ces conditions [95,96].



iii. **Autres polycarbosilanes utilisés en CVD**

### **L'hexamethyldisilane ( $\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_6$ , HMDS)**

Ce précurseur est particulièrement étudié pour des dépôts de SiC par CVD à pression atmosphérique. Dans ces conditions, en présence d'argon ou d'un mélange hydrogène (4%)-argon (96%), le dépôt est limité par les réactions chimiques de 850 à 1100 °C ( $E_a = 209 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et par le transport de masse au-delà. Des dépôts épitaxiaux de SiC sont réalisables à haute température ( $T > 1200 \text{ °C}$ ) et forte dilution dans l'hydrogène ( $H_2/HMDS > 200$ ). L'ajout d'hydrogène permet de réduire l'excès de carbone en surface et favorise la croissance des grains de SiC [97]. En-dessous de 1100 °C, le dépôt est généralement décrit comme polycristallin, voire amorphe, avec présence d'un excès de carbone à  $T < 1000 \text{ °C}$  [98]. Lorsque la concentration en précurseur est trop importante, des micro-cavités se forment à l'interface entre le dépôt et le substrat. Ce résultat est également observé pour le tétraméthylsilane [99] et peut être lié à une désorption importante d'hydrogène.

### **Le tétraméthylsilane ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si, TMS)**

En condition CVD, entre  $6,6 \times 10^{-3}$  et  $1,3 \times 10^{-2}$  kPa et avec 4%<sub>mol</sub> de TMS dans l'hydrogène, une énergie d'activation apparente de  $160 \text{ kJ.mol}^{-1}$  est mesurée pour  $T < 1000 \text{ °C}$ . Au-delà de cette température, les phénomènes de transport de masse sont prépondérants et la vitesse de croissance est constante. Dans ce régime, la vitesse de dépôt le long du réacteur passe par un maximum et diminue près de la sortie des gaz, notamment lorsque la pression augmente.

De plus, l'augmentation de la température permet une plus forte désorption de l'hydrogène liée à une modification de texture de SiC<sub>β</sub> de  $\langle 220 \rangle$  à  $\langle 111 \rangle$  entre 1240 et 1370 °C. L'interaction entre l'hydrogène et les plans {220} est supposée plus importante que celle existant entre l'hydrogène les plans {111} [100].

L'utilisation de pressions plus élevées ( $P = 20 \text{ kPa}$ ) permet d'accentuer les phénomènes de transports de masse et ainsi contribuer à une diminution de la température de transition RCC/RTM ( $T_{\text{transition}} \simeq 600 \text{ °C}$ ). À cette pression, l'énergie d'activation apparente en RCC est estimée à  $106 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Dans ces conditions, des essais de CVI ont montré une bonne infiltration du dépôt. Toutefois un excès de silicium est observé de même qu'une forte réactivité avec l'oxygène après contact avec l'air. Au-delà de 600 °C, la diffusion devient l'étape limitante dans le processus de dépôt et ce dernier devient stœchiométrique et moins réactif à l'oxygène ambiant. De plus, un phénomène de nucléation en phase homogène est mis en évidence, dont le rendement semble augmenter avec la température. Une réduction de la pression permet de réduire ce phénomène et de décaler le domaine limité par les cinétiques chimiques vers des plus hautes températures [101]. Entre 2,7 et 6,7 kPa, pour un taux de dilution plus important et en utilisant H<sub>2</sub> ou Ar comme gaz porteur, la transition entre le régime limité par les réactions chimiques et celui limité par les transports de matière intervient à plus haute température ( $> 1100 \text{ °C}$ ). L'utilisation d'argon semble favoriser le régime limité par les cinétiques chimiques. De plus, un fort excès de carbone libre est observé variant entre 10 et 20 %<sub>at</sub> en présence d'hydrogène contre 20 et 30% sous argon [102].

En étudiant les espèces gazeuses formées par décomposition thermique de TMS dans un tube à chocs pulsés permettant de soumettre le gaz à  $T = 785 - 921 \text{ °C}$  pendant un temps très court sous une pression de 2300 kPa, Parandaman et Rajakumar proposent un mécanisme homogène comprenant 21 espèces et 38 réactions élémentaires. Ils observent la formation de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> comme espèces majoritaires, mais présentant des concentrations relatives différentes de celles trouvées par Herlin et al. [103], ainsi que la présence de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, minoritaires. Une bonne corrélation est obtenue entre leur mécanisme et les résultats expérimentaux pour les espèces majoritaires [104]. Zhao et al. proposent un modèle chimique différent pour comprendre la forte réactivité de la phase siliciée lors de la synthèse de nanocomposites C-SiC à partir du mélange

CH<sub>4</sub>/TMS/H<sub>2</sub>, par plasma-CVD. De par l'apport important en radicaux H• et en hydrogène H<sub>2</sub>, leur travaux se focalisent sur des mécanismes d'élimination bimoléculaire à partir de TMS. Ils montrent que ce dernier réagit préférentiellement avec H• pour former CH<sub>4</sub> et (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>SiH<sub>3-x</sub> pour x ∈ [0 ; 3], par de rapides réactions successives. Le radical SiH<sub>3</sub>• finalement formé réagit alors rapidement pour faire croître le carbure de silicium par réactions avec le méthane présent en plus grande quantité mais moins réactif [105].

### **Le triméthylsilane ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiH, TriMS)**

A 0,43 kPa, TriMS se décompose à T > 900 °C et permet la formation d'un dépôt de SiC pur épitaxial, bien cristallisé à haute température, sur des wafers de Si ayant suivi une étape préliminaire de carburation. Un co-dépôt de carbone libre peut apparaître lorsque le précurseur n'est pas assez dilué [106]. Il a également été observé que le triméthylsilane conduit à une vitesse de dépôt plus faible que le silacyclobutane (SCB) à 1200 °C sous 0,53 kPa, 1 slm d'hydrogène, 40 sccm de précurseur et un apport en diazote variant entre 0,1 et 100 sccm. Cela s'explique par une décomposition plus rapide du SCB, due à sa structure cyclique contrainte. Le triméthylsilane semble de plus réagir avec le diazote et contribuer à la formation de films ayant une concentration en azote plus riche que ceux obtenus à partir du silacyclobutane [107].

### **Le diméthylsilane ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, DMS)**

Ce précurseur a particulièrement été étudié dans un procédé de Triode Plasma CVD dans lequel le substrat est posé sur une anode, au-dessus de laquelle sont disposées une grille métallique et une cathode. Les flux de DMS et d'hydrogène sont dirigés parallèlement à ces éléments. La vitesse de dépôt dans ces conditions semble limitée par les réactions chimiques pour T = 600 – 1200 °C, une pression à 133 Pa et un ratio (H<sub>2</sub>/DMS) de 1000. L'énergie d'activation apparente mesurée est de l'ordre de 200 kJ.mol<sup>-1</sup> contre 305 kJ.mol<sup>-1</sup> en simple CVD. L'application de la Triode Plasma CVD permet de plus la croissance de SiC plus cristallin que celui formé par le procédé classique. Les forts taux de dilution en H<sub>2</sub> contribuent à une meilleure cristallinité de SiC au profit de la vitesse de dépôt par réduction des radicaux carbonés responsables du carbone en excès dans le solide [108–110].

## **iv. Cas particulier du méthylsilane**

### **• Adsorption et décomposition du précurseur**

Le méthylsilane est probablement le précurseur monosourcé de SiC au sein du système Si-H-C le plus utilisé. À température et pression ambiantes, il est directement adsorbé sur des substrats en acier ou en aluminium à surfaces « activées » après formation d'une interphase en silicium à 600 °C ou nettoyage sous un plasma d'argon. Ici, le terme « activé » fait référence à la présence de dimères Si-H (dans le cas de l'interphase en silicium), ou de liaisons pendantes (produites sous plasma d'argon), supposés dans les deux cas faciliter l'adsorption de MS. Dans ce contexte, un dépôt mince et continu de carbure de silicium est formé, résistant à un flux de chlorure d'hydrogène à 800 °C [111,112]. Similairement, une monocouche de SiC est déposée entre 400 et 450 °C à très basse pression (0,33 kPa) sur des wafers de silicium recouverts ou non d'une couche en germanium par adsorption de CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> [113].

Lorsque la température augmente, la décomposition du précurseur en phase homogène peut être amorcée et s'effectue principalement selon les trois réactions suivantes [114–116] :





Majoritairement, le MS se décompose selon la **Réaction 3** avec une énergie d'activation de l'ordre de  $270 \pm \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'espèce  $\text{CH}_3\text{SiH}$  alors formée présente un coefficient de collage environ 100 fois plus élevé que le MS et participe activement à la formation de SiC dans le dépôt. Les espèces majoritaires observées en phase homogène sont  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\text{SiH}_4$ , issues pour la plupart de réactions hétérogènes selon un mécanisme simplifié proposé par Johnson et al. [117].

- **Vitesse de dépôt**

En régime limité par les réactions chimiques, l'énergie d'activation apparente mesurée est proche de  $220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les différentes expériences de CVD mettant en œuvre le méthylsilane dans des réacteurs à parois chaudes ou froides, entre 600 et 1050 °C, à pression réduite ( $6,7 \times 10^{-3} - 3 \text{ kPa}$ ), pour un ratio  $(\text{H}_2/\text{MS})_{\text{injecté}}$  variant entre 0 et 333, ou avec un changement de la nature du gaz diluant ( $\text{H}_2 / \text{Ar} / \text{He}$ ) [117–121]. Aux faibles taux de décomposition du MS, la vitesse de dépôt est indépendante du flux de MS mais varie avec la pression totale [117]. Wang note toutefois une augmentation de la vitesse de dépôt lors de l'augmentation du débit de MS entre 600 et 650 °C, qu'elle attribue à une diminution de l'épaisseur de la couche limite [122]. À haute température ( $> 1000 \text{ °C}$ ), la cinétique rapide contribue à une forte augmentation de la décomposition du MS. Une augmentation du débit injecté permet alors d'augmenter la vitesse de dépôt selon une relation linéaire [117,123], caractéristique d'un régime limité par les transports de masse.

- **Composition et morphologie du dépôt**

Un dépôt excédentaire en silicium libre est mesuré avec ce précurseur entre 900 et 1050 °C provenant probablement de la forte réactivité de  $\text{SiH}_2$  formé à l'issue de la **Réaction 4** [117]. Un accroissement de la teneur en silicium libre est, de plus, observé à mesure que la quantité de  $\text{H}_2$  dans le mélange initial augmente [124]. L'augmentation de la quantité de  $\text{H}_2$  du mélange initial peut modifier le rendement de la **Réaction 3** et de la **Réaction 5** où  $\text{H}_2$  apparaît comme produit de réaction. La **Réaction 4** peut alors présenter un plus fort rendement, favorisant ainsi la formation de  $\text{SiH}_2$  (ayant un fort coefficient de collage) et de  $\text{CH}_4$  (ayant un faible coefficient de collage).

En termes de structure, SiC déposé en utilisant le MS comme précurseur est généralement qualifié d'amorphe aux basses températures et de polycristallin à plus haute température ( $> 900 \text{ °C}$ ) [117,118,124]. Toutefois, quelques travaux montrent qu'il est possible d'obtenir des dépôts polycristallins voire monocristallins à plus basse température [125,126]. Ces différences peuvent s'expliquer par l'utilisation de conditions limitant l'excès de silicium libre responsable d'une désorganisation structurale, ou par un apport en gaz diluant plus faible, évitant la formation de surfaces saturées en hydrogène et favorisant ainsi la croissance des grains de SiC [127]. Pour éviter les écarts à la stœchiométrie, d'autres solutions sont également adoptées :

- Ajouter HCl au mélange initial pour éviter de générer du silicium excédentaire dans le dépôt en formant des chlorosilanes stables en phase homogène [128,129].
- Ajouter  $\text{C}_3\text{H}_8$  pour accroître la réactivité de la phase carbonée du mélange initial. Dans ce cas, la densité de défauts surfaciques est diminuée mais une perte du caractère épitaxial du dépôt sur un wafer de silicium peut être constatée lorsque la valeur de  $(\text{C}/\text{Si})_{\text{at}}$  est trop importante, voire parfois un excès de carbone [123].

Les dépôts peuvent, de surcroît, présenter une teneur non nulle en hydrogène, piégé à basse température et possiblement lié à des atomes de silicium [117]. Sa concentration décroît lors de l'augmentation de température ou de la diminution de la pression partielle en MS [122].

De plus, un cas d'excès de carbone libre à partir de MS pur a été mis en évidence lors de l'élévation de la température de 600 à 650 °C, à  $6 \times 10^{-3}$  kPa, sous 9,5 sccm de MS, sur un wafer de silicium. Un excès de carbone apparaît également lorsque la surface du substrat est recouverte de silice. Dans ce cas, aucun changement majeur sur la vitesse de dépôt n'est observé [122]. Ce résultat diffère de celui d'Oshita qui mesure une diminution de la vitesse lors de la croissance de SiC sur SiO<sub>2</sub> plutôt que sur le silicium [119].

- **Nucléation en phase homogène**

À haute température, des particules solides peuvent être formées en phase homogène du fait de la très grande réactivité de MS et appauvrir ainsi le gaz en silicium et carbone avant d'atteindre le substrat. Ce phénomène est notamment accentué aux fortes pressions partielles de précurseur [118]. Il peut également être observé sur un substrat carboné dans les zones les plus proches de la sortie de réacteur [124], probablement du fait d'un temps de séjour élevé conduisant à la formation d'espèces lourdes.

- **Capacité d'infiltration**

Des expériences de densification de préformes fibreuses en carbure de silicium à partir de méthylsilane ont été réalisées et montrent une bonne aptitude à l'infiltration de ce précurseur. Une densification pendant 200 h à 620 - 650 °C à l'aide de méthylsilane pur à 50 Pa, permet une augmentation de la densité de 0,8 à 1,8 g.cm<sup>-3</sup> avec une porosité résiduelle après CVI de 5 - 8% [127]. Des essais ont aussi été effectués avec des substrats de silicium et de silice poreux modèles constitués de macro-/micro-pores schématisés en Figure 7.1. Un mélange de 20 sccm de MS dilué dans 2000 sccm d'hydrogène, sous 0,13 kPa, à 750 °C conduit à une forte diminution de la vitesse dans une première région délimitée par les 400 premiers micromètres suivant l'entrée du macropore dans la direction x, puis à une stabilisation de la vitesse au-delà, jusqu'à 6 mm dans le macropore. Au sein des micropores, le facteur de forme du dépôt est croissant de 0,5 à 1,0 en région I et maintenue à 1,0 en région II. Il est déduit de cet essai que CH<sub>3</sub>SiH est le précurseur effectif de SiC en région I, de par son fort coefficient de collage, facilitant les phénomènes de nucléation au profit de la diffusion des molécules adsorbées. En région II, le gaz est fortement appauvri en CH<sub>3</sub>SiH et la vitesse dépôt est gouvernée par l'adsorption de CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> n'ayant pas réagi, qui présente lui-même une faible aptitude à l'adsorption et favorise ainsi les phénomènes de diffusion [119].

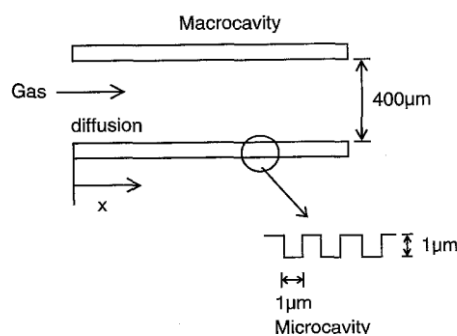


Figure 7.1 : Issue de [119]. Modèle de substrats à macro-/micro-pores utilisés par Oshita [119].

- **Comparaison à d'autres précurseurs du système Si-H-C**

Enfin le méthylsilane a été comparé expérimentalement en tant que précurseur de CVD à d'autres molécules appartenant à la famille des organosiliciés. Vis-à-vis des précurseurs de types  $(\text{CH}_3)_x\text{SiH}_{4-x}$  pour  $x \in [2, 4]$ , MS présente une plus faible énergie d'activation pour la formation de radicaux  $\text{CH}_3\bullet$ , à  $1,3 \times 10^{-6}$  Pa entre 900 et 2400 °C. En effet, les liaisons Si-C et Si-H sont plus faibles lorsque la molécule contient moins de groupements méthyles [130]. Lienhard montre toutefois que le méthylsilane se décompose à des températures plus hautes que le 1,3-disilane-butane, le 1,3-disilacyclobutane et le 1,3,5-trisilacyclohexane, et qu'il présente les vitesses de dépôt les plus faibles. Il explique ce résultat par un plus fort ratio d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'unité de SiC dans la molécule de MS. L'hydrogène produit est alors susceptible de ralentir les réactions en phase homogène et augmenter la désorption des espèces [92]. Johnson et al. observent de même que la quantité d'hydrogène produite avec le MS est dix fois plus importante que celle issue du silacyclobutane. Malgré cela, peu de différences sont à noter pour ces deux précurseurs en termes de vitesses de dépôt. Il remarque cependant que le silacyclobutane permet de réaliser des dépôts de SiC pur ou excédentaire en carbone à basse température, tandis que ceux produits avec le méthylsilane sont riches en silicium. Cette différence pourrait provenir du mécanisme de décomposition lié dans le cas du méthylsilane à la production de  $\text{CH}_3\text{SiH}$  et dans le cas du silacyclobutane à celle de  $\text{CH}_2\text{SiH}_2$  [117].

## 2. Le système Si-C-H-Cl

L'un des problèmes récurrents lors du dépôt par voie gazeuse de carbure de silicium à partir des précurseurs présentés précédemment est la formation de particules en phase homogène susceptibles d'appauvrir le mélange initial en réactif et de dégrader la qualité du dépôt. Pour remédier à cet inconvénient, les solutions proposées sont de réduire la pression, augmenter le débit du gaz porteur, ou bien renforcer la stabilité des molécules à l'origine de la formation du phénomène de nucléation homogène. Dans ce contexte, l'utilisation du chlore semble adaptée car il présente une liaison avec le silicium plus forte que la liaison Si-Si et il permet ainsi la formation d'espèces stables telles que  $\text{SiHCl}_3$  et  $\text{SiCl}_4$ , réduisant la probabilité de nucléation en phase homogène. De plus, ces espèces demeurent actives dans la croissance de SiC en formant  $\text{SiCl}_2$  et  $\text{SiCl}_3\bullet$ , qui présentent tous deux des coefficients de collage élevés. Il est à noter de plus que l'utilisation de molécules présentant directement une liaison Si-Cl est préférable à l'ajout simple de HCl dans le mélange initial car ce dernier est très stable et requiert un nombre de réactions plus important avant de former  $\text{SiCl}_2$  ou  $\text{SiCl}_3\bullet$ , qui risque ainsi de retarder la croissance de SiC [131].

Similairement à la partie précédente, cette section s'intéressera successivement aux précurseurs bi-sourcés, puis aux systèmes monosourcés semblables au vinyltrichlorosilane, c'est-à-dire, présentant deux atomes de carbone pour un atome de silicium. Enfin, une étude détaillée sur le méthyltrichlorosilane, gaz le plus étudié pour la CVD de SiC dans le système Si-H-C-Cl, sera présentée.

### i. Les systèmes bi-sourcés

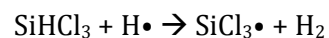
#### • Vitesse de dépôt, composition chimique et voies de décomposition

Laduye [132] a réalisé une large étude expérimentale et théorique sur ce type de système. Pour le mélange  $\text{SiHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ , il observe aux basses températures et faibles ratio  $(\text{C}/\text{Si})_{\text{at}}$ , un excès de silicium dans le dépôt expliqué par un faible avancement des réactions mettant en jeu les espèces carbonées. À plus haute température, un régime mixte limité à la fois par les réactions hétérogènes et le transport de masse est mis en évidence. Au sein de ce domaine, la phase carbonée formée est considérée comme plus réactive en phase hétérogène et permet alors de compenser la forte

réactivité des espèces siliciées pour générer un dépôt de SiC pur. Toutefois, lorsque la pression partielle d'hydrogène est trop faible ou qu'un fort ratio  $(C/Si)_{at}$  est utilisé, un excès de carbone libre peut apparaître. Le même constat est réalisé par Kim et al. pour le système  $SiCl_4 / (C_3H_8, CH_4) / (Ar, H_2)$  [133]. Un modèle chimique composé de plusieurs voies réactionnelles est proposé pour expliquer ces changements de composition du solide :

- Si-1 : Formation de  $SiCl_3\bullet$ , issu directement de la décomposition de  $SiHCl_3$ , très réactif, présent en grande quantité à basse T et responsable de l'excès de silicium,
- Si-2 : Formation de  $SiCl_2$  à plus haute température, présentant un coefficient de collage plus faible que  $SiCl_3$  du fait de sa géométrie [134], permettant ainsi une réduction de l'excès de silicium libre.
- C-1 : Cette voie est constituée des espèces  $C_2H_6$ ,  $C_2H_5\bullet$ ,  $CH_4$  et  $CH_3\bullet$ , de faibles poids moléculaires, favorables au dépôt de SiC.
- C-2 : Formation d'espèces carbonées contenant entre 2 et 3 carbones, présentant une réactivité plus élevée que ceux de la voie C-1. Ces molécules sont susceptibles de générer un excès de carbone à haute température.
- C-3 : Ce mécanisme met en jeu des espèces carbonées ayant 3 carbones ou plus, qui ont tendance à former des liaisons C-C en surface et sont donc à éviter pour le dépôt de SiC pur.

Une importance non négligeable est également accordée à l'hydrogène radicalaire, formé essentiellement par les réactions entre espèces carbonées, et consommé majoritairement par les espèces chlorosiliciées. Ainsi, dans le cas du mélange  $SiHCl_3/CH_4/H_2$ , l'utilisation de  $CH_4$ , bien que peu réactif vis-à-vis de  $SiCl_3\bullet$ , permet un dépôt de SiC pur même à basses T en limitant la formation de  $H\bullet$  et par conséquent celle de  $SiCl_3\bullet$  par la **Réaction 6.1**.



**Réaction 6.1**

- **Orientation préférentielle des grains de SiC**

Un parallèle est fait entre orientation préférentielle de SiC déposé et mécanisme de dépôt. Un dépôt texturé selon l'orientation  $\langle 220 \rangle$ , présentant une plus forte densité de marches que  $\langle 111 \rangle$ , est supposée croître majoritairement en condition de forte sursaturation, à basse température, en présence des espèces  $SiCl_3\bullet$  et  $C_3H_5\bullet$ . L'orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$ , quant à elle, est observée à plus haute température et temps de séjour élevé. Elle est davantage reliée aux précurseurs effectifs de dépôt  $SiCl_2$ ,  $C_2H_3\bullet$  et  $CH_3\bullet$  [132]. A l'inverse, en étudiant un dépôt obtenu à partir des mélanges  $SiCl_4/(C_3H_8, C_2H_2, CH_4) / H_2$ , Tu et al. remarquent une transition  $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 220 \rangle$  lors de l'augmentation de la température. Ce changement intervient à plus faible température lors de l'utilisation de  $C_2H_2$  et  $C_3H_8$  que pour  $CH_4$  [135], ou bien lorsque le rapport  $(C/Si)_{at}$  est augmenté en utilisant  $CH_4$ . Un modèle de croissance selon l'axe  $\langle 220 \rangle$  est alors proposé en se basant sur la propagation d'un macule [136].

- **Capacité d'infiltration**

En infiltration, à partir de  $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ , Laduye observe que le gradient d'épaisseur entre la surface et le cœur d'un substrat poreux est faible. Il l'explique par un appauvrissement rapide de  $SiCl_3\bullet$  en entrée de pore et plus progressif de  $SiCl_2$  le long du canal. En régime RCC2, le gradient d'épaisseur dans le pore est plus important et semble provenir d'une modification des précurseurs effectifs carbonés, par maturation des espèces de la voie C-1. Cette différence d'uniformité dans ces conditions peut également être due à une inhibition de l'adsorption par HCl en cœur de préforme, cette espèce étant plus facilement désorbée à haute température [132]. A partir du système  $SiH_2Cl_2/C_2H_2$ , le gradient d'épaisseur semble également augmenter lors de la

diminution de la température. Ce phénomène est alors expliqué par une plus faible concentration d'intermédiaires réactionnels susceptibles de réagir en aval de l'entrée du pore [137].

## ii. Précurseurs de type $C_2H_xSiCl_y$

La littérature ne présentant pas de travaux sur la CVD à partir du vinyltrichlorosilane, qui représente une partie de l'objet de cette thèse, le choix a alors été de s'intéresser à des systèmes proches de ce précurseur que sont l'éthyltrichlorosilane ( $C_2H_5SiCl_3$ , ETS) et le diméthylchlorosilane ( $(CH_3)_2SiCl_2$ , DMDS).

### L'éthyltrichlorosilane

- **Morphologie et composition de dépôts infiltrés**

Ce précurseur a été principalement étudié par les équipes de Noda et al. et de Yamada et al. au Japon pour la réalisation de CMC pour application dans les réacteurs à fusion. L'ETS est généralement utilisé entre 1000 et 1200 °C sous environ 14 kPa d'hydrogène avec un ratio  $H_2/ETS$  de l'ordre de 1000. Dans ces conditions, une bonne infiltration intra-fils est notée avec présence de macropores entre les fils [138]. Le SiC déposé est de type cubique et polycristallin avec une texturation  $\langle 111 \rangle$  croissante à mesure que la température augmente et semble résistant au silicium liquide [139] après imprégnation de poudres carbonées [140]. Il est de plus à noter qu'une couche interfaciale de carbone graphitique d'environ 180 nm d'épaisseur est déposée à l'interface entre les fibres et la couche de SiC. Ce carbone est directement issu du procédé de CVI mettant en jeu l'ETS avec l'hydrogène [141]. La formation de cette couche est supposée provenir de la production de  $CH_4$  par la **Réaction 7.1** globale donnée ci-dessous. Les auteurs ne donnent cependant pas de modèle expliquant la succession des dépôts C/SiC. Il y a toutefois fort à penser que la couche de graphite soit issue d'un régime transitoire accompagnant l'entrée des gaz réactifs dans le réacteur au début du dépôt. Cette hypothèse n'est pas mentionnée par les auteurs.



**Réaction 7.1**

- **Espèces formées à l'équilibre**

Des calculs thermodynamiques ont également été menés pour prédire la composition à l'équilibre des phases formées en présence d'ETS, d'hydrogène et/ou d'argon entre 723 et 1723 °C sous pression atmosphérique pour un taux de dilution compris entre 1 et  $10^6$ . Un co-dépôt de carbone libre est prédit pour un mélange pauvre en hydrogène dont la teneur croît à mesure que le ratio ( $H_2/ETS$ ) et que la température diminuent (pour  $T < 1500$  °C). Aux plus forts ratios ( $H_2/ETS$ ), un co-dépôt de silicium peut apparaître entre 1000 et 1500 °C. Au niveau de la phase gazeuse, l'ajout d'hydrogène permet de stabiliser les espèces  $CH_4$  et  $SiH_3Cl$  au profit de  $C_2H_2$  et  $SiCl_4$ . Des écarts sont toutefois observés expérimentalement de par la non-prise en compte des phénomènes cinétiques [142].

### Le diméthylchlorosilane

- **Composition chimique du dépôt**

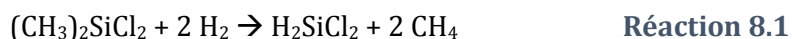
Ce réactif a été particulièrement étudié par Cagliostro et al. à pression atmosphérique entre 700 et 1100 °C, pour une concentration comprise entre 1 et 8%<sub>mol</sub> et un débit total de l'ordre de 150 sccm. Dans ces conditions, en présence d'hydrogène, un excès de silicium est observé pour  $T < 900$  °C. Il peut s'expliquer par la décomposition de DMDS en chlorosilanes très réactifs, s'accompagnant de la formation de méthane, lui-même peu réactif à ces températures. À plus haute température, la phase carbonée plus réactive permet une réduction de la quantité de

silicium libre déposé et la formation de carbure de silicium. Le ratio Si/C du dépôt est alors proche de 1 [143].

Lors de l'élaboration de poudres de SiC par CVD en réacteur à parois chaudes sous pression atmosphérique, Chen et al. observent, de plus, l'apparition de carbone libre à 1400 °C sous 14,5%<sub>mol</sub> de DMDS dilué dans l'hydrogène et un débit total de 378 sccm. La diminution de la température, de la concentration en précurseur et du débit total permet de diminuer le rapport (C/Si)<sub>at</sub> du solide déposé et ainsi permettre la formation de SiC pur, voire l'apparition de silicium libre [144]. Cette évolution de la composition chimique avec la température est similaire à celle constatée par Cagliostro et al., mais elle diffère des résultats obtenus par Saigal et al. qui remarquent le comportement inverse lors de l'augmentation de la température [145].

- **Voies de décomposition du précurseur**

Le remplacement de l'hydrogène par de l'argon a tendance à diminuer la concentration de CH<sub>4</sub> et augmenter celle de MTS en phase gazeuse. Il semble également favoriser des réactions de polymérisations responsables de la formation de poudres dans le réacteur [143,146]. Un modèle simplifié est proposé pour expliquer la décomposition de DMDS et la formation de SiC sous H<sub>2</sub> s'appuyant sur les réactions suivantes :



DMDS est donc supposé se décomposer par scission de la liaison Si-C. Ce modèle permet une bonne équivalence des concentrations en SiHCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub> calculées et mesurées expérimentalement. Une erreur de 20% est commise sur la vitesse de dépôt qui peut provenir notamment de la non-prise en compte des phénomènes de polymérisation et de formation de poudre en sortie de réacteur [147]. Takeuchi et al., Sugiura et al. ainsi que Kajikawa et al. font l'hypothèse de l'existence d'un mécanisme très similaire à celui de Cagliostro et al., mettant en jeu deux types d'espèces en phase homogène :

- Des espèces primaires formées lors de la décomposition de DMDS, présentant un fort coefficient de collage,
- Des espèces secondaires issues de réactions entre espèces primaires ayant un faible coefficient de collage [148].

Takeuchi et al. s'appuient sur des mesures d'uniformité d'épaisseur de dépôt dans des micro-canaux usinés sur des wafers de SiC le long de la zone chaude du réacteur. Ils établissent alors des valeurs semi-empiriques de constantes cinétiques en phase homogène et en phase hétérogène, pour les réactions mettant en jeu chacun des deux types d'espèces. À la différence de Cagliostro et al., ils estiment que les espèces primaires sont probablement radicalaires et n'observent pas la formation de poudres en sortie de réacteur. Ils remarquent toutefois la présence d'un liquide huileux formé selon eux à partir des espèces secondaires [148]. Kajikawa et al. proposent un autre modèle pour expliquer les changements de texture et de vitesse de dépôt observés le long du réacteur. Il suppose la formation de monomères très réactifs favorisant l'orientation préférentielle de SiC selon les plans <111> aux fortes vitesses de dépôt et <220> aux plus faibles

vitesse de dépôt. Aux plus forts temps de séjour, des espèces polymères moins réactives sont formées qui conduiraient à une texturation du dépôt selon les plans  $\langle 111 \rangle$  [149].

- **Comparaisons avec d'autres précurseurs issus du système Si-H-C-Cl**

Les cinétiques de dépôt de DMDS à 2,7 kPa ont été comparées avec celles mesurées pour le méthyltrichlorosilane ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , MTS) et le triméthylchlorosilane ( $((\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , TMCS), dans un mélange initial composé de 8%<sub>mol</sub> de précurseur, 20%<sub>mol</sub> d'hydrogène et 72%<sub>mol</sub> d'hélium. Une meilleure uniformité du dépôt le long du réacteur est observée pour le MTS et le DMDS comparé au TMCS. Un excès de carbone est également mis en évidence pour le TMCS, alors que le DMDS semble lui permettre le dépôt de SiC pur [150]. Ce résultat est confirmé dans d'autres travaux de la littérature dans lesquels, du carbone libre est formé également lors de l'utilisation de tétraméthylsilane (TMS). L'utilisation de DMDS semble donc permettre un élargissement de la gamme de température favorable au dépôt de SiC pur jusqu'à 1500 °C. Dans ces mêmes conditions, le méthyltrichlorosilane engendre un excès de silicium qui n'est pas observé pour les autres méthylchlorosilanes [151].

- iii. **Le cas du méthyltrichlorosilane ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , MTS)**

La littérature s'intéressant à la CVD/CVI du méthyltrichlorosilane étant relativement large, une étude détaillée de ce précurseur est proposée ici, traitant successivement de la vitesse de dépôt, de la structure et la composition du solide, de son aptitude à l'infiltration par CVI, des produits gazeux observés expérimentalement et de la modélisation des processus de dépôt.

- **Vitesses et compositions du dépôt**

Plusieurs domaines cinétiques ont été mis en évidence dans la littérature par variation de la vitesse de dépôt en fonction de la température, du débit total, de la pression et de la position dans le réacteur. Loumagne et al. observent trois domaines cinétiques distincts :

1. À basse température en dessous de 825 – 900 °C, un premier domaine est observé sur le diagramme d'Arrhenius, décalé vers les plus hautes températures à mesure que la pression diminue. L'énergie d'activation mesurée est comprise entre 500 et 800 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ce domaine suggère une limitation par des réactions à la fois hétérogènes et homogènes de décomposition de MTS.
2. À température modérée, l'énergie d'activation diminue ( $E_a \approx 190$  kJ.mol<sup>-1</sup>). Le mécanisme limitant est supposé ici provenir uniquement de réactions hétérogènes avec les produits gazeux formés lors de la décomposition homogène du MTS.
3. Lorsque le ratio  $\alpha = \text{H}_2/\text{MTS}$  du mélange initial est élevé ( $\alpha = 5 - 10$ ), un troisième domaine peut apparaître au sein duquel la vitesse de dépôt diminue avec la température, probablement du fait d'une inhibition par HCl.

Aux plus hautes températures explorées, la vitesse de dépôt est indépendante de la température, suggérant une limitation par les transferts de matière [152]. Papasouliotis et al. observent de même un premier domaine à basse température suivi d'un abrupt saut (de 2-3 ordres de grandeurs) de la vitesse de dépôt avant d'atteindre un second domaine cinétique dont l'énergie d'activation diminue avec la température (190 kJ.mol<sup>-1</sup> à 900 °C et 30 kJ.mol<sup>-1</sup> à 1025 °C). Le saut de la vitesse de dépôt est relié à des phénomènes complexes intervenant en phases homogène et hétérogène à l'origine d'une multiplicité d'états stables [153].

Ces travaux montrent aussi une dépendance complexe de la vitesse de dépôt avec la pression totale expliquée par des effets combinés du temps de séjour et de la concentration en MTS, modifiés par la pression totale [153]. Ce comportement non monotone peut également provenir

de changements au niveau des mécanismes chimiques, tel que le passage d'une décomposition hétérogène de MTS en SiC aux pressions faibles et à la décomposition homogène de MTS en SiHCl<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub> à plus haute pression [154]. Cette hypothèse semble être validée dans d'autres travaux par mesure de l'énergie d'activation apparente en fonction du débit total aux faibles et forts taux de décompositions de MTS [155].

Un mécanisme d'adsorption basé sur un modèle de Langmuir-Hinshelwood sur les plans de Si et C permet, de plus, une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux et montre que la vitesse de dépôt est principalement limitée par la quantité de CH<sub>3</sub>• adsorbé sur les plans de silicium [156]. Cette quantité diminue lorsque la quantité d'HCl augmente de par le blocage des sites Si par le chlore [157]. Le recouvrement de SiC et la vitesse de dépôt deviennent alors plus faibles. En condition de limitation par les transferts de masse, une transition vers un régime limité par les réactions chimiques peut être constatée par l'ajout de chlore. Cette transition peut s'expliquer par un écart plus important vis-à-vis de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire une plus forte sursaturation lors de l'ajout de HCl [158,159]. Bien que néfaste sur la vitesse de dépôt, l'ajout de HCl permet d'éliminer l'excès de silicium libre observé à basse température et d'améliorer l'uniformité de la couche de SiC le long de la zone chaude du réacteur. Une autre solution consiste également à augmenter le temps de séjour en zone chaude pour se rapprocher de l'équilibre thermodynamique et favoriser la formation d'hydrocarbures insaturés tels que C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, plus réactifs en phase hétérogène que CH<sub>3</sub>• et compensant alors l'excès de silicium pour former du carbure de silicium pur [160].

Sans ajouter HCl, Neuschütz et al. réussissent à obtenir un dépôt stœchiométrique à basse température en introduisant CH<sub>4</sub> à leur mélange initial. Leur travaux mettent de plus en évidence un ordre de 0,5 de la vitesse de dépôt par rapport à la concentration de MTS. Cet ordre augmente par suppression de CH<sub>4</sub> dans le mélange initial, alors que du silicium libre apparaît dans le solide. Ces observations amènent ces auteurs à formuler une loi cinétique de dépôt de SiC présentant un ordre 0,5 vis-à-vis de MTS pour le dépôt de SiC et un ordre 1 pour celui de silicium libre [161]. Loumagne et al. montrent de plus que cet ordre est largement modifié à plus basse pression et varie entre -3 et 2,5 selon la pression partielle en MTS, la température et la pression totale [134].

Le dihydrogène, utilisé souvent comme gaz diluant avec MTS est quant à lui considéré comme actif dans le mécanisme réactionnel de dépôt à partir de MTS. Son emploi conduit à des vitesses de dépôt plus élevées vis-à-vis de celles mesurées en utilisant uniquement un gaz neutre tel que l'argon ou l'azote comme gaz diluant [162]. L'augmentation du rapport (H<sub>2</sub>/MTS)<sub>ini</sub> permet de plus de diminuer la quantité de silicium dans le dépôt. Enfin, en remplaçant le dihydrogène par du diazote, plus dense, l'uniformité du dépôt semble être meilleure du fait d'une plus grande vélocité des gaz en zone chaude et d'une réduction de l'épaisseur de la couche limite favorisant une limitation de la vitesse de dépôt par les réactions chimiques. Dans ce cas, on observe un changement de l'orientation préférentielle des grains de SiC de <111> à <220> lors de la diminution de la quantité d'hydrogène [163,164].

- **Microstructure des dépôts**

SiC élaboré à partir de MTS est généralement de structure cubique et peut comporter des inclusions de SiC<sub>α</sub> à haute température (> 1100 °C), probablement formées par maclage de grains fortement fautés [165,166]. À faible température, le dépôt est amorphe du fait probablement de la présence d'une forte teneur en silicium libre [167,168]. Une augmentation de la température permet de favoriser les phénomènes de croissance et de coalescence des grains de SiC au profit de leur nucléation [169]. Ces grains sont majoritairement orientés selon la direction <111> en régime limité par les cinétiques chimiques, puis selon la direction <220> lorsque la vitesse de dépôt est contrôlée par les transferts de masse [170]. Cette transition est amorcée principalement

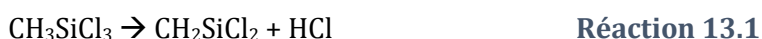


par l'action de la température et de la sursaturation, et elle s'accompagne d'un changement de morphologie. En effet, le dépôt est décrit comme nodulaire et nanocristallin à faible température et facetté avec des grains colonnaires à plus haute température. Cette transition s'explique par l'accroissement de la mobilité des adatoms, conduisant ainsi à la formation de grains plus larges [158,159,166,171,172].

Le mélange initial joue également un rôle essentiel sur la microstructure et la composition des dépôts. Un co-dépôt de carbone libre est généralement observé à haute température lorsque le ratio H<sub>2</sub>/MTS est trop faible [166,173]. Ce phénomène est mis en évidence lorsque l'hydrogène est remplacé en totalité ou en partie par un gaz neutre tel que l'argon. Ainsi, à T = 1200 – 1300 °C, l'intensité du pic <220> de SiC mesuré par DRX augmente lors de l'utilisation de l'argon comme gaz diluant à la place de l'hydrogène. Ce résultat est expliqué par une vitesse de dépôt plus élevée à haute température avec l'argon, favorisant une croissance des plans présentant une forte énergie de surface tels que les plans <220> [168]. Cette explication est toutefois en désaccord avec d'autres travaux de la littérature décrivant une augmentation de la vitesse de dépôt lors de l'ajout de méthane dans un mélange MTS/H<sub>2</sub>, qui semble cette fois stabiliser l'orientation préférentielle selon la direction <111> [174].

- **Composition de la phase gazeuse et mécanisme de dépôt**

La littérature actuelle fait mention de plusieurs modèles de chimie homogène et hétérogène [134,175–182]. Le plus détaillé est celui de Ge et Gordon composé de 114 réactions en phase gazeuse. Leurs travaux montrent que la voie de décomposition majoritaire du MTS suit la **Réaction 13.1** à basse température (< 1200 °C) et la **Réaction 14.1** à plus haute température.

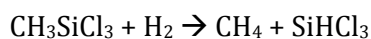


A partir de la **Réaction 14.1**, CH<sub>3</sub>• se recombine pour former CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> à partir duquel sont formés C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>• et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, tandis que SiCl<sub>3</sub>• réagit avec H<sub>2</sub> à basse température pour former SiHCl<sub>3</sub> et conduit à SiCl<sub>2</sub> à haute température. SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est également produit mais avec une faible vitesse de formation [180,183]. Les dépendances en pression des réactions de décomposition de MTS sont aussi calculées et montrent qu'à basse pression, la **Réaction 15.1** est la voie principale de décomposition suivie par la **Réaction 14.1**.



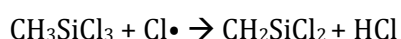
La scission de la liaison Si-C présente un rendement de plus en plus élevé à mesure que la température augmente. La **Réaction 13.1**, quant à elle, contribue à seulement 0,4 % à la consommation du MTS. Les produits CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> formé par cette réaction ainsi que CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>• par la **Réaction 15.1** sont rapidement reconvertis en MTS et représentent une très faible part des produits de réaction [184].

Les données cinétiques de ces réactions ont été utilisées pour mettre en évidence le rôle du gaz porteur dans la décomposition du précurseur. Les résultats montrent une accélération des cinétiques de réactions de MTS lors de l'utilisation d'hélium à la place de l'hydrogène. Cette conclusion est en contradiction avec ce qui est observé expérimentalement et met ainsi en évidence l'existence d'un mécanisme supplémentaire de décomposition de MTS en présence d'hydrogène [185]. Cette nouvelle voie réactionnelle permettrait de plus d'expliquer l'ordre 1 de la décomposition de MTS vis-à-vis de la pression partielle en hydrogène, mesuré dans d'autres travaux de la littérature. Dans ce cas, le MTS est supposé se décomposer selon la **Réaction 16.1**.

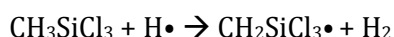


### Réaction 16.1

La scission de la liaison Si-C mise en jeu dans la **Réaction 14.1** n'est ici pas considérée car la formation de  $\text{CH}_3\bullet$  qu'elle engendre devrait conduire à la formation de  $\text{C}_2\text{H}_6$ , non observé en phase homogène [182]. Sur la vitesse de dépôt, un ordre partiel nul vis-à-vis de la pression partielle de  $\text{H}_2$  est mesuré dans des conditions plus basses pressions et hautes températures [134]. A partir de calculs de données thermodynamiques sur la décomposition de MTS, Wang et al. retrouvent quant à eux un résultat similaire à celui de Ge et al et Allendorf et al. [178,179,186] pour les voies de décomposition principales de décomposition de MTS. Ils montrent toutefois qu'en présence de radicaux libres, formés pendant la pyrolyse, le MTS se décompose plus facilement selon la **Réaction 17.1** et la **Réaction 18.1** [187]. Ils estiment de plus que le  $\text{CH}_2\text{SiCl}_2$  alors formé peut se décomposer selon la **Réaction 19.1** [188].



### Réaction 17.1



### Réaction 18.1



### Réaction 19.1

En se basant sur les données thermodynamiques calculées par Allendorf et al. pour les espèces du système Si-H-C-Cl, Papasouliotis et al., Yang et al. ainsi que Zhang et al. ont établi des mécanismes de dépôt permettant d'expliquer les changements de composition chimique et de vitesse de dépôt observés lors de l'utilisation de MTS/ $\text{H}_2$  en CVD [176,181,189–191]. Ils mettent notamment en évidence des changements de mécanismes lors de l'augmentation du temps de séjour le long du réacteur pour expliquer la diminution de la vitesse de dépôt constatée dans le sens du flux gazeux. Aux faibles températures,  $\text{SiCl}_3\bullet$  est très réactif comparé à  $\text{CH}_4$  et il est responsable de l'excès de silicium libre observé dans le solide. L'augmentation de la température conduit à une augmentation de la quantité de  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_2$  et de  $\text{HCl}$ . Cette dernière espèce inhibe le dépôt de silicium et favorise alors le dépôt de SiC pur [181,191]. À haute température, Papasouliotis et Sotirchos considèrent que la phase carbonée est composée d'hydrocarbures insaturés très réactifs en phase hétérogène tels que  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  [176], également mis en évidence par d'autres auteurs dans la littérature [155,192,193]. Ces espèces sont susceptibles d'être responsables du co-dépôt de carbone libre observé en milieu gazeux pauvre en hydrogène [194].

En outre, Zhang et al. suggèrent l'existence de réactions de polymérisation traduisant la perte des éléments C, Si et Cl qu'ils observent expérimentalement et la formation de dépôts dans les parties froides situées en aval du réacteur [181,190].

- **Capacité d'infiltration du dépôt.**

Les conditions favorables à l'infiltration uniforme de SiC sont associées à des vitesses de dépôt faibles favorisées notamment aux basses températures. L'utilisation de pressions réduites est également préconisée afin de favoriser la diffusion des espèces réactives. De plus, l'uniformité du dépôt semble être améliorée lorsque le débit total est faible, par augmentation du temps de séjour [195]. Ainsi, à pression réduite de 3 kPa, un dépôt de SiC pur et uniforme au sein d'une préforme carbonée peut être obtenu avec le système MTS/ $\text{H}_2$  à 1000 °C pour un ratio ( $\text{H}_2/\text{MTS}$ ) de 3 et un débit de MTS modéré permettant de conserver des vitesses de dépôt raisonnables [196]. Des travaux ont toutefois été réalisés pour conserver une bonne infiltration de SiC même à pression atmosphérique. Une bonne infiltration est alors mise en évidence en régime limité par les transferts de masse par diminution du débit total. Dans ces conditions, la couche limite présente une forte épaisseur favorable à un temps de diffusion des espèces réactives plus élevé. Ces conditions semblent toutefois être responsables de phénomènes de nucléation homogènes [197].

La qualité de l'infiltration dépendant grandement de l'évolution de la phase gazeuse dans le pore, un modèle chimique a été mis en place pour prédire les profils d'infiltration pouvant être obtenus dans le cas du MTS. Ce mécanisme tient compte de trois espèces présentant des coefficients de collage différents (compris entre  $8 \times 10^{-7}$  et  $2 \times 10^{-2}$ ) et permettant de décrire les profils d'épaisseur de dépôt obtenus dans des micro-canaux modèles [198,199]. Des changements de texturation sont alors observés en fonction des précurseurs effectifs de dépôt formé dans les pores. Les molécules présentant les plus forts coefficients de collage favorisent une texturation selon la direction  $\langle 111 \rangle$  tandis que celles ayant les plus faibles semblent favoriser une orientation des grains selon la direction  $\langle 200 \rangle$ , tout en participant à une amélioration de la cristallinité des grains orientés dans la direction  $\langle 111 \rangle$  [199].

De façon plus anecdotique, une matrice composite formée de whiskers de SiC au sein d'un dépôt de SiC polycristallin texturé selon la direction  $\langle 111 \rangle$  a été obtenue par infiltration à partir de MTS/H<sub>2</sub>. Les conditions d'élaboration utilisent des dilutions présentant un ratio (H<sub>2</sub>/MTS) supérieur à 40 et une pression totale entre 1,47 et 14,7 kPa. Les whiskers formés présentent un diamètre décroissant et une longueur croissante à mesure que le rapport  $\alpha$  augmente. Le diamètre de ces structures est également plus faible entre l'entrée et la sortie du réacteur du fait d'un appauvrissement du mélange initial [200,201].

## Synthèse et conclusion

Le carbure de silicium est un matériau présentant d'excellentes propriétés à la fois mécaniques et électriques, qui font de lui un candidat idéal pour des applications variées telles que la microélectronique, le biomédical, le nucléaire ou l'aérospatial. Concernant, l'aéronautique, il est utilisé en tant renfort fibreux et matrice dans des composites thermostructuraux placés en zone chaude de moteurs. En vue d'optimiser les propriétés du matériau final, le dépôt de SiC se doit d'être pur et uniforme dans la préforme. Pour répondre à ce besoin, plusieurs techniques d'élaboration ont été envisagées telles que l'infiltration par voie liquide ou par voie gazeuse. Cette dernière permet un meilleur contrôle du solide déposé en termes de microstructure et de composition tout en évitant la dégradation des fibres. Toutefois, des défauts de stœchiométrie et d'infiltration peuvent apparaître.

Dans ce contexte, le choix du précurseur gazeux est primordial car il régit le mécanisme réactionnel conduisant au dépôt et influence sa vitesse de croissance ainsi que sa nature. Concernant le carbure de silicium, deux familles de molécules ont été particulièrement étudiées : les molécules du système Si-C-H et les molécules du système Si-C-H-Cl.

### **Système Si-C-H :**

Cette famille de précurseur est principalement utilisée dans la microélectronique, pour laquelle une croissance de SiC par épitaxie est souhaitée. Les conditions de dépôt sont alors généralement associées à des températures et des taux de dilution élevés ( $T > 1200$  °C et  $(\text{H}_2/\text{précurseur})_{\text{ini}} > 100$ ) afin d'obtenir des vitesses de dépôt élevées et un dépôt le moins rugueux possible.

Concernant les systèmes bi-sourcés, la littérature met en avant des gammes relativement restreintes de dépôt de SiC pur ayant une morphologie lisse en fonction de la température et du ratio  $(\text{C}/\text{Si})_{\text{at}}$ . Des gouttelettes de silicium peuvent de plus apparaître, dégradant fortement l'aspect du dépôt et sa vitesse de croissance. Pour limiter ce phénomène, il est alors conseillé d'augmenter le taux de dilution et de diminuer la concentration initiale en précurseur de silicium. Il est également suggéré d'utiliser une espèce neutre comme gaz diluant en vue diminuer l'excès de silicium libre généralement rencontré avec ces précurseurs, favorisant ainsi la formation d'hydrocarbures insaturés plus réactifs en phase hétérogène. Dans ces conditions, la phase

homogène peut également comporter des espèces organosiliciées telles que  $\text{Si}_2\text{C}$  ou  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ , favorables au dépôt de SiC, mais dont les mécanismes de formation demeurent sujet à discussion.

Pour les précurseurs monosourcés, leur décomposition en phase homogène s'opère généralement à plus basse température que celles des précurseurs bi-sourcés, au travers de la scission d'une liaison Si-H lorsqu'elle est présente. Ces réactions produisent des espèces ayant des coefficients de collage plus élevés que ceux des précurseurs initiaux, favorisant ainsi leur adsorption. Des espèces siliciées très réactives sont toutefois toujours observées et peuvent également être responsables de co-dépôts de silicium libre et de la nucléation en phase homogène. Parmi ces précurseurs, le méthylsilane a fait l'objet de plusieurs articles, dans le cadre d'applications très diverses. Ainsi, son aptitude à l'infiltration a déjà été étudiée et a mis en évidence un comportement prometteur de cette molécule pour la formation de matrice SiC au sein de CMC.

### **Système Si-C-H-Cl :**

Ce système a été plus largement étudié pour la croissance SiC pour des applications thermostructurales. Dans ce cadre, les températures et pressions employées sont plus réduites que celles utilisées pour la croissance de SiC par épitaxie à partir de précurseurs Si-C-H.

L'ajout de chlore sous forme gazeux directement au précurseur a tendance à diminuer la nucléation homogène et le co-dépôt de silicium libre. En effet, la liaison Si-Cl est plus stable que la liaison Si-Si et permet de générer des composés chlorosiliciés plus stable en phase homogène et ayant des coefficients de collages généralement plus faibles que les silanes produits à partir de précurseurs du système Si-C-H.

L'utilisation de systèmes bi-sourcés (Si-C-H-Cl) permet d'étendre la gamme de rapport  $(\text{C/Si})_{\text{at}}$  de la phase gazeuse au sein de laquelle le carbure de silicium pur est déposé. Un excès de silicium peut toutefois être observé lorsque la température est faible, tandis que du carbone libre est co-déposé à haute température pour des taux de dilution faibles et un rapport  $(\text{C/Si})_{\text{at}}$  élevé dans le mélange initial.

Les précurseurs mono-sourcés de ce système sont décomposés généralement au travers d'une scission de la liaison Si-C pour former des espèces chlorosiliciées particulièrement réactives en phase hétérogène à basse température vis-à-vis des hydrocarbures. Ainsi, pour le méthyltrichlorosilane, qui est le précurseur le plus employé pour le dépôt de SiC, il est préconisé d'employer des températures plus élevées, en vue notamment d'accroître la réactivité des espèces carbonées et la production de HCl, pouvant bloquer les sites de silicium en condition d'infiltration. La température est de plus susceptible de modifier la taille des cristallites et l'orientation préférentielle des dépôts. L'emploi du MTS en CVI fait déjà l'objet de plusieurs travaux et a abouti à une mise en production à grande échelle du fait de la bonne aptitude du précurseur à l'infiltration à basse température.

En résumé, l'avantage principal des précurseurs du système Si-C-H est leur forte cinétique réactionnelle leur permettant de former des dépôts à basse température. Dans ces conditions, le dépôt formé peut toutefois comporter des écarts à la stœchiométrie. L'emploi de températures plus élevées peut limiter ce problème en générant toutefois des phénomènes de nucléation homogène. Les molécules du système Si-C-H-Cl se décomposent généralement à plus haute température et forment des composés chlorosiliciés et HCl, susceptibles de ralentir la cinétique de dépôt et l'apport en silicium libre. Ainsi, par un contrôle adapté des paramètres procédé, il est possible d'ajuster la stœchiométrie du dépôt formé en jouant notamment sur la quantité de chlore adsorbé.

Si quelques travaux de la littérature ont été consacrés à l'évaluation de l'aptitude à l'infiltration, les moyens de caractérisation restent assez limités. Certains auteurs emploient des mesures de densités à l'échelle macroscopique de textures fibreuses qui permettent de juger l'infiltration sans pour autant rendre compte du gradient d'épaisseur dans le matériau. Des techniques plus précises ont été employées par Fédou, Reuge, Oshita et Laduye [55,119,132,202] mettant en œuvre des échantillons à porosité modèle contrôlée, de taille proche de celle des macropores présents entre les fils des préformes fibreuses et qui permettent ainsi de caractériser précisément le profil d'infiltration.

## **Justification de la thèse**

Comme vu précédemment, chaque système Si-C-H ou Si-C-H-Cl présente ses avantages et inconvénients pour la formation de SiC en CVD. Ces deux familles de précurseurs peuvent toutefois conduire à des dépôts de SiC à condition de comprendre et maîtriser la particularité de leur chimie et d'ajuster les paramètres du procédé. Dans ce cadre, un précurseur issu de chacun de ces systèmes a été sélectionné pour la thèse.

Le méthylsilane a fait l'objet de quelques travaux en CVI et a montré une bonne aptitude à l'infiltration. Son ratio  $(C/Si)_{at}$  de 1 fait de lui un candidat idéal pour former du carbure de silicium. Cependant, peu de données existent sur la structure et la texture de SiC formé à partir de ce précurseur. En outre, la littérature fait très peu mention de sa chimie en phase homogène à l'exception des réactions principales de décomposition de MS. La présente thèse doit donc proposer un mécanisme de dépôt à partir de ce précurseur. L'objectif de ce travail doit, de plus, permettre d'identifier des conditions propices à la CVI de SiC en effectuant une analyse détaillée du rôle des paramètres du procédé sur l'uniformité du dépôt dans un substrat poreux.

Concernant le système Si-C-H-Cl, il a été vu que l'emploi du méthyltrichlorosilane, bien que permettant une infiltration correcte à basse température, conduit en un excès de silicium libre. L'utilisation d'une molécule contribuant à la formation d'hydrocarbures insaturés (présentant des coefficients de collage élevés) dès les premières températures de décomposition du précurseur pourrait permettre de se rapprocher de la stœchiométrie. Pour cette raison, le vinyltrichlorosilane a été choisi comme second précurseur de cette étude. L'originalité de cette molécule pour le procédé considéré amène à réaliser une démarche à la fois expérimentale et de modélisation pour vérifier la pertinence du précurseur pour la CVI de SiC et comprendre notamment le processus de sa décomposition. La thèse doit permettre d'identifier les conditions propices au dépôt de SiC pur à partir du VTS, de caractériser la composition, la structure, la texture des dépôts et leur capacité d'infiltration, et enfin de comprendre les mécanismes chimiques ayant lieu en phase homogène.

## Références

- [1] P. Vanýsek, *ECS Classics: Acheson, Silicon Carbide, and the Electric Arc*, Electrochem. Soc. Interface. 26 (2017) 36–39.
- [2] K. Lodders, B. Fegley, Presolar silicon carbide grains and their parent stars, *Meteorit. Planet. Sci.* 33 (1998) 871–880. doi:10.1111/j.1945-5100.1998.tb01693.x.
- [3] T.L. Daulton, T.J. Bernatowicz, R.S. Lewis, S. Messenger, F.J. Stadermann, S. Amari, Polytype distribution of circumstellar silicon carbide, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67 (2003) 4743–4767. doi:10.1016/S0016-7037(03)00272-2.
- [4] V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani, Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing, *Cerâmica.* 46 (2000) 4–13. doi:10.1590/S0366-69132000000100002.
- [5] W.F. Knippenberg, *Growth phenomena in silicon carbide*, Valkenburg, 1963.
- [6] V. Presser, K.G. Nickel, Silica on Silicon Carbide, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 33 (2008) 1–99. doi:10.1080/10408430701718914.
- [7] K. Yamada, M. Mohri, *Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics*, in: *Silicon Carbide Ceram.*, Springer, Dordrecht, 1991: pp. 13–44. doi:10.1007/978-94-011-3842-0\_2.
- [8] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, eds., *Silicon carbide (SiC) bulk modulus, Youngs modulus, shear modulus*, in: *Group IV Elem. IV-IV III-V Compd. Part - Lattice Prop.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001: pp. 1–7. doi:10.1007/10551045\_264.
- [9] G.L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*, IET, 1995.
- [10] T. Kimoto, J.A. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications*, Wiley, 2014. <https://books.google.fr/books?id=aVGfBAAQBAJ>.
- [11] H. Abderrazak, E.S.B. Hadj, *Silicon Carbide: Synthesis and Properties*, *Silicon Carbide.* (n.d.) 29.
- [12] K. Järrendahl, R.F. Davis, Chapter 1 *Materials Properties and Characterization of SiC*, in: Y. Soo Park (Ed.), *Semicond. Semimet.*, Elsevier, 1998: pp. 1–20. doi:10.1016/S0080-8784(08)62843-4.
- [13] R.S. Kern, R.F. Davis, Silicon carbide for high-temperature microelectronics: recent advances in material growth via gas source MBE and device research, *Mater. Sci. Eng. B.* 46 (1997) 240–247. doi:10.1016/S0921-5107(96)01991-5.
- [14] S.-K. Lee, *Processing and Characterization of Silicon Carbide (6H- and 4H-SiC) Contacts for High Power and High Temperature Device Applications*, KTH, Royal Institute of Technology, 2002.
- [15] J.A. Cooper, Silicon carbide electronic devices and integrated circuits for extreme environments, in: *2004 IEEE Aerosp. Conf. Proc. IEEE Cat No04TH8720*, 2004: pp. 2507-2514 Vol.4. doi:10.1109/AERO.2004.1368045.
- [16] A. Lloyd, P. Tobias, A. Baranzahi, P. Martensson, I. Lundstrom, Current status of silicon carbide based high-temperature gas sensors, *IEEE Trans. Electron Devices.* 46 (1999) 561–566. doi:10.1109/16.748877.
- [17] Y. Hamakawa, H. Okamoto, Amorphous and Microcrystalline SiC as New Synthetic Wide Gap Semiconductors, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 242 (1992). doi:10.1557/PROC-242-651.
- [18] D. Gao, M.B.J. Wijesundara, C. Carraro, R.T. Howe, R. Maboudian, Recent progress toward a manufacturable polycrystalline SiC surface micromachining technology, *IEEE Sens. J.* 4 (2004) 441–448. doi:10.1109/JSEN.2004.828859.
- [19] S.F. Cogan, D.J. Edell, A.A. Guzelian, Y.P. Liu, R. Edell, Plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon carbide as an implantable dielectric coating, *J. Biomed. Mater. Res. A.* 67A (2003) 856–867. doi:10.1002/jbm.a.10152.
- [20] N. Yang, H. Zhuang, R. Hoffmann, W. Smirnov, J. Hees, X. Jiang, C.E. Nebel, Nanocrystalline 3C-SiC Electrode for Biosensing Applications, *Anal. Chem.* 83 (2011) 5827–5830. doi:10.1021/ac201315q.

- [21] X. Li, X. Wang, R. Bondokov, J. Morris, Y.H. An, T.S. Sudarshan, Micro/nanoscale mechanical and tribological characterization of SiC for orthopedic applications, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 72B (2005) 353–361. doi:10.1002/jbm.b.30168.
- [22] L. Cheng, A.J. Steckl, J.D. Scofield, Effect of trimethylsilane flow rate on the growth of SiC thin-films for fiber-optic temperature sensors, *J. Microelectromechanical Syst.* 12 (2003) 797–803. doi:10.1109/JMEMS.2003.820282.
- [23] J.M. Casstevens, A. Rashed, R. Plummer, D. Bray, R.L. Gates, E. Lara-Curzio, M.K. Ferber, T. Kirkland, Silicon carbide high performance optics: a cost-effective, flexible fabrication process, in: *Opt. Manuf. Test. IV, International Society for Optics and Photonics, 2001*: pp. 458–468. doi:10.1117/12.453653.
- [24] B. Harnisch, B. Kunkel, M. Deyerler, S. Bauereisen, U. Papenburg, *Ultra-lightweight C/SiC Mirrors and Structures*, (1998) 5.
- [25] J. Selvakumar, D. Sathiyamoorthy, Prospects of chemical vapor grown silicon carbide thin films using halogen-free single sources in nuclear reactor applications: A review, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 136–149. doi:10.1557/jmr.2012.245.
- [26] L.L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, D.A. Petti, Handbook of SiC properties for fuel performance modeling, *J. Nucl. Mater.* 371 (2007) 329–377. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.05.016.
- [27] L. Chaffron, C. Sauder, C. Lorrette, L. Briottet, A. Michaux, L. Gélébart, A. Coupé, M. Zabiego, M.L. Flem, J.-L. Séran, Innovative SiC/SiC Composite for Nuclear Applications, *EPJ Web Conf.* 51 (2013) 01003. doi:10.1051/epjconf/20135101003.
- [28] P. Drieux, Elaboration de tubes épais de SiC par CVD pour applications thermostructurales, Bordeaux 1, 2013. <http://www.theses.fr/2013BOR15203> (accessed March 15, 2018).
- [29] E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, P. Brender, R. Gadiou, C. Vix-Guterl, Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the mechanical behaviour of SiC/SiC composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 547–557. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.023.
- [30] M.I. Idris, H. Konishi, M. Imai, K. Yoshida, T. Yano, Neutron Irradiation Swelling of SiC and SiCf/SiC for Advanced Nuclear Applications, *Energy Procedia.* 71 (2015) 328–336. doi:10.1016/j.egypro.2014.11.886.
- [31] R.H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L.L. Snead, W.J. Weber, Promise and challenges of SiCf/SiC composites for fusion energy applications, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 1057–1072. doi:10.1016/S0022-3115(02)00976-5.
- [32] S.V. Reznik, K.V. Mikhailovskii, P.V. Prosuntsov, Heat and Mass Transfer in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide in a Porous Carbon–Carbon Composite Material for a Heat Shield, *J. Eng. Phys. Thermophys.* 90 (2017) 291–300. doi:10.1007/s10891-017-1567-0.
- [33] S. Fan, C. Yang, L. He, Y. Du, W. Krenkel, P. Greil, N. Travitzky, PROGRESS OF CERAMIC MATRIX COMPOSITES BRAKE MATERIALS FOR AIRCRAFT APPLICATION, (n.d.) 13.
- [34] W. Krenkel, B. Heidenreich, R. Renz, C/C-SiC Composites for Advanced Friction Systems, *Adv. Eng. Mater.* 4 (2002) 427–436. doi:10.1002/1527-2648(20020717)4:7<427::AID-ADEM427>3.0.CO;2-C.
- [35] B. LINKE, *Life Cycle and Sustainability of Abrasive Tools*, Springer, 2016.
- [36] A.A. Khan, M.Y. Ali, Application of Silicon Carbide in Abrasive Water Jet Machining, in: *Silicon Carbide-Mater. Process. Appl. Electron. Devices*, InTech, 2011.
- [37] Brian D. Bertram, R.A. Gerhardt, *Properties and Applications of Silicon Carbide*, n.d. <https://www.intechopen.com/books/properties-and-applications-of-silicon-carbide> (accessed December 20, 2017).
- [38] Nannetti Carlo Alberto, Ortona Alberto, Pinto Dario A., Riccardi Bruno, Manufacturing SiC-Fiber-Reinforced SiC Matrix Composites by Improved CVI/Slurry Infiltration/Polymer Impregnation and Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2011) 1205–1209. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.tb20093.x.

- [39] R. Naslain, Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, *Compos. Sci. Technol.* 64 (2004) 155–170. doi:10.1016/S0266-3538(03)00230-6.
- [40] M. Schmidt, Développement de matrice Si-C-(B,N) de composites à renfort fibreux par modification chimique de polycarbosilanes/polysilazanes, Université de Montpellier, 2017.
- [41] P. Sangsuwan, J.A. Orejas, J.E. Gatica, S.N. Tewari, M. Singh, Reaction-Bonded Silicon Carbide by Reactive Infiltration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5191–5198. doi:10.1021/ie001029e.
- [42] P. POPPER, D.G.S. DAVIES, The Preparation and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide, *Powder Metall.* 4 (1961) 113–127. doi:10.1179/pom.1961.4.8.009.
- [43] Li Jian-Guo, Hausner Hans, Reactive Wetting in the Liquid-Silicon/Solid-Carbon System, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (2005) 873–880. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08519.x.
- [44] M. Singh, D.R. Behrendt, Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms, *Mater. Sci. Eng. A.* 194 (1995) 193–200. doi:10.1016/0921-5093(94)09663-5.
- [45] K. Shimoda, T. Hinoki, A. Kohyama, Effect of additive content on transient liquid phase sintering in SiC nanopowder infiltrated SiCf/SiC composites, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 609–615. doi:10.1016/j.compscitech.2010.12.014.
- [46] Dong Shaoming, Katoh Yutai, Kohyama Akira, Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing, Using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2004) 26–32. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03272.x.
- [47] Y. Katoh, S.M. Dong, A. Kohyama, Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process, *Fusion Eng. Des.* 61–62 (2002) 723–731. doi:10.1016/S0920-3796(02)00180-1.
- [48] C.E. Morosanu, G. Siddall, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, Elsevier Science, 2016. <https://books.google.fr/books?id=9IEXBQAAQBAJ>.
- [49] J.-O. Carlsson, P.M. Martin, Chapter 7 - Chemical Vapor Deposition, in: *Handb. Depos. Technol. Films Coat.* Third Ed., William Andrew Publishing, Boston, 2010: pp. 314–363. doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7.
- [50] Henry A., ul Hassan J., Bergman J. P., Hallin C., Janzén E., Thick Silicon Carbide Homoepitaxial Layers Grown by CVD Techniques, *Chem. Vap. Depos.* 12 (2006) 475–482. doi:10.1002/cvde.200606470.
- [51] V. Radmilovic, U. Dahmen, D. Gao, C.R. Stoldt, C. Carraro, R. Maboudian, Formation of fiber texture in  $\beta$ -SiC films deposited on Si(100) substrates, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 74–80. doi:10.1016/j.diamond.2006.03.017.
- [52] E. Spiecker, V. Radmilovic, U. Dahmen, Quantitative TEM analysis of 3-D grain structure in CVD-grown SiC films using double-wedge geometry, *Acta Mater.* 55 (2007) 3521–3530. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.051.
- [53] S. Schamm, A. Mazel, D. Dorignac, J. Sévely, HREM identification of “one-dimensionally-disordered” polytypes in the SiC (CVI) matrix of SiC/SiC composites, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2 (1991) 59–73. doi:10.1051/mmm:019910020105900.
- [54] P. Delhaes, *Fibers and Composites*, CRC Press, 2003.
- [55] N. Reuge, Modélisation globale de l’infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI, phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003765/document> (accessed April 11, 2018).
- [56] J.P. Dekker, R. Moene, J. Schoonman, The influence of surface kinetics in modelling chemical vapour deposition processes in porous preforms, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3021–3033. doi:10.1007/BF00356018.
- [57] T. Besmann, D. P. Stinton, W. M. Matlin, Chemical Vapor Infiltration Process Modeling and Optimization, *MRS Proc.* 410 (1996). doi:10.1557/PROC-410-441.
- [58] I. Golecki, Rapid vapor-phase densification of refractory composites, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 20 (1997) 37–124. doi:10.1016/S0927-796X(97)00003-X.



- [59] Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing | A.W. Weimer | Springer, n.d. [//www.springer.com/us/book/9789401065214](http://www.springer.com/us/book/9789401065214) (accessed January 30, 2018).
- [60] Y. Zhu, E. Schnack, Numerical Modeling Chemical Vapor Infiltration of SiC Composites, *J. Chem.* (2013). doi:10.1155/2013/836187.
- [61] DiCarlo James A., Advances in SiC/SiC Composites for Aero-Propulsion, *Ceram. Matrix Compos.* (2014). doi:10.1002/9781118832998.ch7.
- [62] J.-F. Michaud, M. Portail, D. Alquier, 3C-SiC — From Electronic to MEMS Devices, in: S.E. Saddow, F. La Via (Eds.), *Adv. Silicon Carbide Devices Process.*, InTech, 2015. doi:10.5772/61020.
- [63] F. Yan, Y.D. Zheng, P. Chen, L. Sun, S.L. Gu, SiC heteroepitaxial growth by low pressure chemical vapor deposition on Si(111) substrates, *Opt. Mater.* 23 (2003) 113–116. doi:10.1016/S0925-3467(03)00070-3.
- [64] R. Rupp, Y.N. Makarov, H. Behner, A. Wiedenhofer, Silicon Carbide Epitaxy in a Vertical CVD Reactor: Experimental Results and Numerical Process Simulation, *Phys. Status Solidi B.* 202 (1997) 281–304. doi:10.1002/1521-3951(199707)202:1<281::AID-PSSB281>3.0.CO;2-Y.
- [65] G. Wagner, K. Irmischer, Influence of the Growth Conditions on the Layer Parameters of 4H-SiC Epilayers Grown in a Hot-Wall Reactor, *Mater. Sci. Forum.* 353–356 (2001) 95–98. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.353-356.95.
- [66] Ö. Danielsson, A. Henry, E. Janzén, Growth rate predictions of chemical vapor deposited silicon carbide epitaxial layers, *J. Cryst. Growth.* 243 (2002) 170–184. doi:10.1016/S0022-0248(02)01486-0.
- [67] K. Danno, K. Hashimoto, H. Saitoh, T. Kimoto, H. Matsunami, Low-Concentration Deep Traps in 4H-SiC Grown with High Growth Rate by Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) L969. doi:10.1143/JJAP.43.L969.
- [68] T. Rana, M.V.S. Chandrashekhar, H. Song, T.S. Sudarshan, A comparative study of SiC epitaxial growth in vertical hotwall CVD reactor using silane and dichlorosilane precursor gases, *ArXiv12086018 Cond-Mat.* (2012). <http://arxiv.org/abs/1208.6018> (accessed February 19, 2018).
- [69] A. Ellison, J. Zhang, A. Henry, E. Janzén, Epitaxial growth of SiC in a chimney CVD reactor, *J. Cryst. Growth.* 236 (2002) 225–238. doi:10.1016/S0022-0248(01)02129-7.
- [70] K. Fujihira, T. Kimoto, H. Matsunami, Growth and characterization of 4H-SiC in vertical hot-wall chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth.* 255 (2003) 136–144. doi:10.1016/S0022-0248(03)01245-4.
- [71] L.-S. Hong, Z.-L. Liu, Gas-to-particle conversion mechanism in chemical vapor deposition of silicon carbide by SiH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3602–3609.
- [72] J.A. Powell, D.J. Larkin, Process-Induced Morphological Defects in Epitaxial CVD Silicon Carbide, *Phys. Status Solidi B.* 202 (1997) 529–548. doi:10.1002/1521-3951(199707)202:1<529::AID-PSSB529>3.0.CO;2-E.
- [73] C. Hallin, I.G. Ivanov, T. Egilsson, A. Henry, O. Kordina, E. Janzén, The material quality of CVD-grown SiC using different carbon precursors, *J. Cryst. Growth.* 183 (1998) 163–174. doi:10.1016/S0022-0248(97)00409-0.
- [74] M.D. Allendorf, C.F. Melius, Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the silicon-carbon-hydrogen system, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 428–437. doi:10.1021/j100180a080.
- [75] M.D. Allendorf, Equilibrium Predictions of the Role of Organosilicon Compounds in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 747–753. doi:10.1149/1.2056152.
- [76] M.D. Allendorf, C.F. Melius, Theoretical Study of Gas-Phase Thermodynamics Relevant to Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 250 (1991). doi:10.1557/PROC-250-29.
- [77] C.D. Stinespring, J.C. Wormhoudt, Gas phase kinetics analysis and implications for silicon carbide chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth.* 87 (1988) 481–493. doi:10.1016/0022-0248(88)90096-6.

- [78] S. de Persis, A. Dollet, F. Teyssandier, Gas-phase kinetics analysis and reduction of large reaction mechanisms exemplified in the case of SiC deposition, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 70 (2003) 55–71.
- [79] Ö. Danielsson, P. Sukkaew, L. Ojamäe, O. Kordina, E. Janzén, Shortcomings of CVD modeling of SiC today, 2013. doi:10.1007/s00214-013-1398-9.
- [80] Ö. Danielsson, O. Kordina, E. Janzén, Simulations of SiC CVD - Perspectives on the Need for Surface Reaction Model Improvements, *Mater. Sci. Forum*. 778–780 (2014) 218–221. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.778-780.218.
- [81] P. Sukkaew, Ö. Danielsson, O. Kordina, E. Janzén, L. Ojamäe, Ab Initio Study of Growth Mechanism of 4H–SiC: Adsorption and Surface Reaction of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, and CH<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 1249–1256. doi:10.1021/acs.jpcc.6b11085.
- [82] C. Raffy, E. Blanquet, M. Pons, C. Bernard, C.F. Melius, M.D. Allendorf, Contribution to the modeling of CVD silicon carbide growth, *J. Phys. IV*. 09 (1999) Pr8-205-Pr8-212. doi:10.1051/jp4:1999825.
- [83] S. Nishizawa, 3. SiC CVD simulation, *Silicon Carbide Epitaxy*. (n.d.) 51.
- [84] E. Blanquet, D. Chaussende, S. Nishizawa, M. Pons, HIGH TEMPERATURE SILICON CARBIDE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION PROCESSES: FROM PURE THERMODYNAMIC TO MASS TRANSPORT MODELING, (n.d.) 20.
- [85] A. Dollet, S. de Persis, M. Pons, M. Matecki, Simulation of SiC deposition from SiH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar/H<sub>2</sub> mixtures in a cold-wall CVD reactor, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 382–388. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.032.
- [86] C.R. Stoldt, C. Carraro, W.R. Ashurst, M.C. Fritz, D. Gao, R. Maboudian, Novel Low-Temperature CVD Process for Silicon Carbide MEMS, in: *Transducers '01 Eurosensors XV*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001: pp. 956–959. doi:10.1007/978-3-642-59497-7\_226.
- [87] J.-H. Boo, D.-C. Lim, S.-B. Lee, K.-W. Lee, M.M. Sung, Y. Kim, K.-S. Yu, Growth of cubic SiC thin films on Si(001) by high vacuum chemical vapor deposition using 1,3-disilabutane and an investigation of the effect of deposition pressure, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 21 (2003) 1870. doi:10.1116/1.1585073.
- [88] M.B. Wijesundara, G. Valente, W.R. Ashurst, R.T. Howe, A.P. Pisano, C. Carraro, R. Maboudian, Single-Source Chemical Vapor Deposition of 3 C SiC Films in a LPCVD Reactor I. Growth, Structure, and Chemical Characterization, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C210–C214.
- [89] C.S. Roper, V. Radmilovic, R.T. Howe, R. Maboudian, Characterization of polycrystalline 3C-SiC films deposited from the precursors 1,3-disilabutane and dichlorosilane, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 084907. doi:10.1063/1.2907871.
- [90] C.S. Roper, V. Radmilovic, R.T. Howe, R. Maboudian, Single-Source Chemical Vapor Deposition of SiC Films in a Large-Scale Low-Pressure CVD Growth, Chemical, and Mechanical Characterization Reactor, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C562–C566. doi:10.1149/1.2208911.
- [91] J.-H. Boo, S.-B. Lee, K.-S. Yu, M.M. Sung, Y. Kim, High vacuum chemical vapor deposition of cubic SiC thin films on Si(001) substrates using single source precursor, *Surf. Coat. Technol.* 131 (2000) 147–152. doi:10.1016/S0257-8972(00)00820-3.
- [92] M.A. Lienhard, L.V. Interrante, D.J. Larkin, Investigation of Low Molecular Weight Carbosilanes as Potential Single-Source Precursors to Silicon Carbide, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 495 (1997). doi:10.1557/PROC-495-139.
- [93] G. Boisselier, F. Maury, F. Schuster, SiC coatings grown by liquid injection chemical vapor deposition using single source metal-organic precursors, *Surf. Coat. Technol.* 215 (2013) 152–160. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.10.070.
- [94] W.-C. Lien, N. Ferralis, C. Carraro, R. Maboudian, Growth of Epitaxial 3C-SiC Films on Si(100) via Low Temperature SiC Buffer Layer, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 36–39. doi:10.1021/cg901189k.
- [95] H.G. Yoon, J.-H. Boo, W.L. Liu, S.-B. Lee, S.-C. Park, H. Kang, Y. Kim, In situ study of the formation of SiC thin films on Si(111) surfaces with 1,3-disilabutane: Adsorption properties and

- initial deposition characteristics, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 18 (2000) 1464–1468. doi:10.1116/1.582470.
- [96] H. Jee, S.-H. Nam, J.-H. Boo, S.K. Kim, S.-B. Lee, In-situ study on thermal decomposition of 1,3-disilabutane to silicon carbide on Si(100) surface, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2201–2205. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.036.
- [97] N. Nordell, S. Nishino, J.-W. Yang, C. Jacob, P. Pirouz, Influence of H<sub>2</sub> addition and growth temperature on CVD of SiC using hexamethyldisilane and Ar, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 565–571.
- [98] G.-S. Chung, K.-S. Kim, Raman scattering of polycrystalline 3C-SiC film deposited on AlN buffer layer by using CVD with HMDS, *Microelectron. J.* 39 (2008) 1405–1407. doi:10.1016/j.mejo.2008.06.053.
- [99] B.-T. Lee, D.-K. Kim, C.-K. Moon, J.K. Kim, Y.H. Seo, K.S. Nahm, H.J. Lee, K.-W. Lee, K.-S. Yu, Y. Kim, S.J. Jang, Microstructural investigation of low temperature chemical vapor deposited 3C-SiC/Si thin films using single-source precursors, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 24–28. doi:10.1557/JMR.1999.0006.
- [100] F. Henry, B. Armas, C. Combescure, A. Figueras, S. Garelik,  $\beta$ -SiC deposition by hot-wall MOCVD using tetramethylsilane, *Surf. Coat. Technol.* 80 (1996) 134–138. doi:10.1016/0257-8972(95)02700-9.
- [101] C. Pflitsch, B. Curdts, M. Helmich, C. Pasel, C. Notthoff, D. Bathen, B. Atakan, Chemical vapor infiltration of activated carbon with tetramethylsilane, *Carbon.* 79 (2014) 28–35. doi:10.1016/j.carbon.2014.07.018.
- [102] K.H. Yoon, J. Desmaison, Carbon-excess silicon carbide deposition from pyrolysis of tetramethylsilane, *Surf. Coat. Technol.* 56 (1993) 243–248. doi:10.1016/0257-8972(93)90257-O.
- [103] N. Herlin, M. Lefebvre, M. Pealat, J. Perrin, Investigation of the chemical vapor deposition of silicon carbide from tetramethylsilane by in situ temperature and gas composition measurements, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7063–7072. doi:10.1021/j100196a041.
- [104] A. Parandaman, B. Rajakumar, Kinetics of the thermal decomposition of tetramethylsilane behind the reflected shock waves between 1058 and 1194 K, *J. Chem. Sci.* 128 (2016) 573–588. doi:10.1007/s12039-016-1046-8.
- [105] Y.L. Zhao, R.Q. Zhang, V.V.S.S. Srikanth, X. Jiang, Possible Gas-Phase Reactions of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Tetramethylsilane in Diamond/ $\beta$ -SiC Nanocomposite Film Deposition: An Ab-Initio Study, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 3554–3559. doi:10.1021/jp070014s.
- [106] S. Madapura, A.J. Steckl, M. Loboda, Heteroepitaxial Growth of SiC on Si(100) and (111) by Chemical Vapor Deposition Using Trimethylsilane, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1197–1202. doi:10.1149/1.1391745.
- [107] J. Chen, A.J. Steckl, M.J. Loboda, In Situ N<sub>2</sub>-Doping of SiC Films Grown on Si(111) by Chemical Vapor Deposition from Organosilanes, *J. Electrochem. Soc.* (2000) 4.
- [108] K. Yasui, K. Asada, T. Akahane, Epitaxial growth of 3C-SiC films on Si substrates by triode plasma CVD using dimethylsilane, *Appl. Surf. Sci.* 159–160 (2000) 556–560. doi:10.1016/S0169-4332(00)00047-7.
- [109] Y. K. H. M, N. Y, A. T, Comparison of the growth characteristics of SiC on Si between low-pressure CVD and triode plasma CVD, *Mater. Sci. Forum.* 389–3 (2002) 367–370.
- [110] A.M. Hashim, K. Yasui, Low Temperature Heteroepitaxial Growth of 3C-SiC on Si Substrates by Rapid Thermal Triode Plasma CVD using Dimethylsilane, in: 2006 IEEE Int. Conf. Semicond. Electron., 2006: pp. 646–650. doi:10.1109/SMELEC.2006.380713.
- [111] H. Habuka, M. Tsuji, Chemical vapor deposition of amorphous silicon carbide thin films on metal surfaces using monomethylsilane gas at low temperatures, *Surf. Coat. Technol.* 217 (2013) 88–93. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.11.078.
- [112] H. Habuka, Y. Ando, M. Tsuji, Room temperature process for chemical vapor deposition of amorphous silicon carbide thin film using monomethylsilane gas, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1503–1506. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.09.037.

- [113] T. Takatsuka, M. Fujiu, M. Sakuraba, T. Matsuura, J. Murota, Surface reaction of CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> on Ge(100) and Si(100), *Appl. Surf. Sci.* 162–163 (2000) 156–160. doi:10.1016/S0169-4332(00)00185-9.
- [114] M.S. Gordon, T.N. Truong, Potential primary pyrolysis processes of methylsilane, *Chem. Phys. Lett.* 142 (1987) 110–114. doi:10.1016/0009-2614(87)87261-5.
- [115] B.A. Sawrey, H.E. O’Neal, M.A. Ring, D. Coffey, The gas-phase decomposition of methylsilane. Part I. Mechanism of decomposition under shock-tube conditions, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 7–21. doi:10.1002/kin.550160104.
- [116] I.M. Davidson, M.A. Ring, Primary processes in the low-pressure pyrolysis of methylsilane, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 76 (1980) 1520–1525.
- [117] A.D. Johnson, J. Perrin, J.A. Mucha, D.E. Ibbotson, Kinetics of silicon carbide CVD: surface decomposition of silacyclobutane and methylsilane, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12937–12948. doi:10.1021/j100151a049.
- [118] A.M. Abyzov, E.P. Smirnov, Kinetics of SiC chemical vapor deposition from methylsilane, *Inorg. Mater.* 36 (2000) 884–890.
- [119] Y. Ohshita, Reactants in SiC chemical vapor deposition using CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> as a source gas, *J. Cryst. Growth.* 147 (1995) 111–116. doi:10.1016/0022-0248(94)00656-3.
- [120] C.W. Liu, J.C. Sturm, Low temperature chemical vapor deposition growth of β-SiC on (100) Si using methylsilane and device characteristics, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 4558–4565.
- [121] A.B. Ляхин, Е.А. Богачев, А.В. Манухин, А.Н. Тимофеев, Газофазное осаждение карбида кремния из метилсилана при относительно низких температурах и давлениях, *Известия Высших Учебных Заведений Цветная Металлургия.* (2006) 55–58.
- [122] L. Wang, *Deposition and Characterization of Amorphous and Nanocrystalline SiC*, Thèse, Griffith University, 2009.
- [123] T. Hatayama, H. Yano, Y. Uraoka, T. Fuyuki, High Purity SiC Epitaxial Growth by Chemical Vapor Deposition Using CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Sources, *Mater. Sci. Forum.* 527–529 (2006) 203–206. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.527-529.203.
- [124] J.H. Miller, Methylsilane derived silicon carbide particle coatings produced by fluid-bed chemical vapor deposition, PhD Thesis. (2006). <http://adsabs.harvard.edu/abs/2006PhDT.....236M> (accessed March 5, 2018).
- [125] I. Golecki, F. Reidinger, J. Marti, Single-crystalline, epitaxial cubic SiC films grown on (100) Si at 750 °C by chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 1703–1705. doi:10.1063/1.107191.
- [126] F. Liu, C. Carraro, J. Chu, R. Maboudian, Residual stress characterization of polycrystalline 3C-SiC films on Si(100) deposited from methylsilane, 2009. doi:10.1063/1.3157184.
- [127] A. Timofeev, E. Bogatchev, A. Lahin, Composites with silicon carbide obtained from monomethylsilane by CVI method, *Proc. 5th Int. Conf. High-Temp. Ceram. Matrix Compos. HTCMC 5.* (2004) 87–92.
- [128] H. Habuka, M. Watanabe, Y. Miura, M. Nishida, T. Sekiguchi, Polycrystalline silicon carbide film deposition using monomethylsilane and hydrogen chloride gases, *J. Cryst. Growth.* 300 (2007) 374–381. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.01.003.
- [129] H. Habuka, M. Watanabe, M. Nishida, T. Sekiguchi, Polycrystalline silicon carbide film deposition using monomethylsilane and hydrogen chloride gases, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8961–8965. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.023.
- [130] R. Toukabri, N. Alkadhi, Y.J. Shi, Formation of Methyl Radicals from Decomposition of Methyl-Substituted Silanes over Tungsten and Tantalum Filament Surfaces, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 7697–7704. doi:10.1021/jp404882t.
- [131] O. Kordina, A. Henry, E. Janzén, SiC epitaxial growth on large area substrates : history and evolution, in: *DIVA, Research Signpost*, 2012: pp. 1–25. <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:liu:diva-130634> (accessed March 16, 2018).

- [132] G. Laduye, CVD du carbure de silicium à partir du système  $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}/\text{C}_y\text{H}_z/\text{H}_2$  : étude expérimentale et modélisation, phdthesis, Université de Bordeaux, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01477657/document> (accessed December 12, 2017).
- [133] Y. Kim, J.-T. Choi, J.K. Choi, K.H. Auh, Effect of source gas composition on the synthesis of SiCC functionally gradient materials by CVD, *Mater. Lett.* 26 (1996) 249–257. doi:10.1016/0167-577X(95)00228-6.
- [134] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from  $\{\text{CH}_3\text{SiCl}_3\}/\{\text{H}_2\}$  gas precursor, *J. Cryst. Growth.* 155 (1995) 205–213. doi:10.1016/0022-0248(95)00181-6.
- [135] R. Tu, D.H. Zheng, H. Cheng, M.X. Han, S. Zhang, T. Goto, Preparation of ultra-thick  $\beta$ -SiC films using different carbon sources, *Mater. Res. Innov.* 19 (2015) S10-397-S10-402. doi:10.1179/1432891715Z.0000000002205.
- [136] R. Tu, D. Zheng, H. Cheng, M. Hu, S. Zhang, M. Han, T. Goto, L. Zhang, Effect of  $\text{CH}_4/\text{SiCl}_4$  ratio on the composition and microstructure of  $\langle 110 \rangle$ -oriented  $\beta$ -SiC bulks by halide CVD, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 1217–1223. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.015.
- [137] C.-F. Wang, D.-S. Tsai, Low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from dichlorosilane and acetylene, *Mater. Chem. Phys.* 63 (2000) 196–201. doi:10.1016/S0254-0584(99)00207-2.
- [138] H. Araki, T. Noda, W. Yang, A. Kohyama, Homogeneity and flexural properties of SiC/SiC composites prepared by CVI method, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 1210–1214. doi:10.1016/S0022-3115(02)01061-9.
- [139] T. Noda, H. Araki, F. Abe, M. Okada, Microstructure and mechanical properties of CVI carbon fiber/ SiC composites, *J. Nucl. Mater.* 191–194 (1992) 539–543. doi:10.1016/S0022-3115(09)80103-7.
- [140] T. Taguchi, N. Igawa, R. Yamada, S. Jitsukawa, Effect of thick SiC interphase layers on microstructure, mechanical and thermal properties of reaction-bonded SiC/SiC composites, *J. Phys. Chem. Solids.* 66 (2005) 576–580. doi:10.1016/j.jpcs.2004.06.034.
- [141] W. Yang, H. Araki, A. Kohyama, H. Suzuki, T. Noda, ETS-synthesized Hi-Nicalon fiber–SiC matrix composite, *Ceram. Int.* 31 (2005) 47–52. doi:10.1016/j.ceramint.2004.03.033.
- [142] J. Nakano, R. Yamada, Thermodynamic calculations for chemical vapor deposition of silicon carbide using ethyltrichlorosilane, Japan Atomic Energy Research Inst., 1995. [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:27003937](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:27003937) (accessed March 19, 2018).
- [143] Cagliostro Domenick E., Riccitiello Salvatore R, Ren Jian, Zaghi Farshad, Comparison of the Pyrolysis Products of Dichlorodimethylsilane in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide on Silica in Hydrogen or Argon, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (2005) 2721–2726. doi:10.1111/j.1151-2916.1994.tb04667.x.
- [144] L. Chen, T. Goto, T. Hirai, Preparation of silicon carbide powders by chemical vapour deposition of the  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}_2\text{-H}_2$  system, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 4614–4621. doi:10.1007/BF01129915.
- [145] A. (Tufts U. Saigal, N. (Ultra C.C. Das, Effect of deposition parameters on the strength of CVD. beta. -SiC coatings, *Adv. Ceram. Mater. USA.* 3:6 (1988). doi:10.1111/j.1551-2916.1988.tb00282.x.
- [146] Cagliostro Domenick E., Riccitiello Salvatore R., Carswell Marty G., Analysis of the Pyrolysis Products of Dimethyldichlorosilane in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide in Argon, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (2005) 607–614. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb06560.x.
- [147] D.E. Cagliostro, S.R. Riccitiello, Model for the Formation of Silicon Carbide from the Pyrolysis of Dichlorodimethylsilane in Hydrogen: II, Silicon Carbide Formation from Silicon and Methane, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 49–53. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03688.x.
- [148] T. Takeuchi, Y. Egashira, T. Osawa, H. Komiyama, A Kinetic Study of the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide from Dichlorodimethylsilane Precursors, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1277–1284. doi:10.1149/1.1838451.

- [149] Y. Kajikawa, S. Noda, H. Komiyama, Preferred Orientation of Chemical Vapor Deposited Polycrystalline Silicon Carbide Films, *Chem. Vap. Depos.* 8 (2002) 99–104. doi:10.1002/1521-3862(20020503)8:3<99::AID-CVDE99>3.0.CO;2-C.
- [150] H. Sugiura, N. Sato, Y. Funato, K. Shima, Y. Fukushima, T. Momose, Y. Shimogaki, Multi-scale analysis of chemical vapor deposition for sic from organosilane precursors, (2015).
- [151] B.J. Choi, D.W. Park, B.J. Choi, Chemical vapour deposition of silicon carbide by pyrolysis of methylchlorosilanes, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 33–36. doi:10.1023/A:1018584330520.
- [152] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from {CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>}/H<sub>2</sub> gas precursor, *J. Cryst. Growth.* 155 (1995) 198–204. doi:10.1016/0022-0248(95)00180-8.
- [153] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, Gravimetric Investigation of the Deposition of SiC Films Through Decomposition of Methyltrichlorosilane, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3834–3844. doi:10.1149/1.2048421.
- [154] T.M. Besmann, B.W. Sheldon, T.S. Moss, M.D. Kaster, Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilane, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2899–2903. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb05529.x.
- [155] A. Josiek, F. Langlais, Residence-time dependent kinetics of CVD growth of SiC in the MTS/2 system, *J. Cryst. Growth.* 160 (1996) 253–260. doi:10.1016/0022-0248(95)00744-X.
- [156] H. Sone, T. Kaneko, N. Miyakawa, In situ measurements and growth kinetics of silicon carbide chemical vapor deposition from methyltrichlorosilane, *J. Cryst. Growth.* 219 (2000) 245–252. doi:10.1016/S0022-0248(00)00616-3.
- [157] M.T. Schulberg, M.D. Allendorf, D.A. Outka, The Interaction of HCl With polycrystalline β-SiC: Evidence for a Site-Blocking Mechanism for HCl Inhibition of SiC CVD, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 410 (1995). doi:10.1557/PROC-410-471.
- [158] D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, J. Sevely, Correlations between gas phase supersaturation, nucleation process and physico-chemical characteristics of silicon carbide deposited from Si-C-H-Cl system on silica substrates, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1500–1510. doi:10.1007/BF00375255.
- [159] D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, J. Sevely, Chlorine and oxygen inhibition effects in the deposition of SiC-based ceramics from the Si-C-H-Cl system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 81–88. doi:10.1016/0955-2219(95)91303-6.
- [160] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 3397–3409. doi:10.1557/JMR.1999.0460.
- [161] D. Neuschütz, F. Salehomoum, Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Sic Between 750 and 850°C at 1 Bar Total Pressure, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 250 (1991). doi:10.1557/PROC-250-41.
- [162] Y.J. Lee, D.J. Choi, S.S. Kim, H.L. Lee, H.D. Kim, Comparison of diluent gas effect on the growth behavior of horizontal CVD SiC with analytical and experimental data, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 415–419. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.018.
- [163] J.-H. Oh, B.-J. Oh, D.-J. Choi, G.-H. Kim, H.-S. Song, The effect of input gas ratio on the growth behavior of chemical vapor deposited SiC films, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1695–1700. doi:10.1023/A:1017508205412.
- [164] Y.-J. Lee, D.-J. Choi, J.-Y. Park, G.-W. Hong, The effect of diluent gases on the growth behavior of CVD SiC films with temperature, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4519–4526. doi:10.1023/A:1004808418609.
- [165] B. Reznik, D. Gerthsen, W. Zhang, K.J. Hüttinger, Microstructure of SiC deposited from methyltrichlorosilane, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1499–1508. doi:10.1016/S0955-2219(02)00364-3.
- [166] J. Chin, P.K. Gantzel, R.G. Hudson, The structure of chemical vapor deposited silicon carbide, *Thin Solid Films.* 40 (1977) 57–72. doi:10.1016/0040-6090(77)90103-1.

- [167] S. Motojima, M. Hasegawa, Chemical vapor deposition of SiC layers from a gas mixture of CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>(+Ar), and effects of the linear velocity and Ar addition, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 8 (1990) 3763–3768. doi:10.1116/1.576491.
- [168] H.-S. Kim, D.-J. Choi, Effect of Diluent Gases on Growth Behavior and Characteristics of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide Films, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 331–337. doi:10.1111/j.1551-2916.1999.tb20066.x.
- [169] B.W. Sheldon, P.A. Reichle, T.M. Besmann, In-Situ Light-Scattering Measurements During the CVD of Polycrystalline Silicon Carbide, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 250 (1991). doi:10.1557/PROC-250-93.
- [170] D.-J. Kim, D.-J. Choi, Y.-W. Kim, Effect of reactant depletion on the microstructure and preferred orientation of polycrystalline SiC films by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films.* 266 (1995) 192–197. doi:10.1016/0040-6090(96)80023-X.
- [171] P. Tsui, K.E. Spear, A Morphological Study of Silicon Carbide Prepared by Chemical Vapor Deposition, in: *Emergent Process Methods High-Technol. Ceram.*, Springer, Boston, MA, 1984: pp. 371–380. doi:10.1007/978-1-4684-8205-8\_28.
- [172] M.G. So, J.S. Chun, Growth and structure of chemical vapor deposited silicon carbide from methyltrichlorosilane and hydrogen in the temperature range of 1100 to 1400 °C, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 6 (1988) 5–8. doi:10.1116/1.574969.
- [173] M. Placide, Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium, Bordeaux 1, 2007. <http://www.theses.fr/2007BOR13442> (accessed March 15, 2018).
- [174] D.H. Kuo, The Effect of CH<sub>4</sub> on CVD β-SiC Growth, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3688. doi:10.1149/1.2086288.
- [175] S.V. Sotirchos, G.D. Papasouliotis, Kinetic Modelling of the Deposition of *SiC* from Methyltrichlorosilane, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 250 (1991). doi:10.1557/PROC-250-35.
- [176] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, On the Homogeneous Chemistry of the Thermal Decomposition of Methyltrichlorosilane Thermodynamic Analysis and Kinetic Modeling, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1599–1611. doi:10.1149/1.2054969.
- [177] \* S. Hosein Mousavipour, and Vahid Saheb, S. Ramezani, Kinetics and Mechanism of Pyrolysis of Methyltrichlorosilane<sup>†</sup>, (2004). doi:10.1021/jp0306592.
- [178] Y. Ge, M.S. Gordon, F. Battaglia, R.O. Fox, Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 1. Thermodynamics, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 1462–1474. doi:10.1021/jp065453q.
- [179] Y. Ge, M.S. Gordon, F. Battaglia, R.O. Fox, Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 2. Reaction Paths and Transition States, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 1475–1486. doi:10.1021/jp065455a.
- [180] Y. Ge, M.S. Gordon, F. Battaglia, R.O. Fox, Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 3. Reaction Rate Constant Calculations, (2010). doi:10.1021/jp911673h.
- [181] W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part II: Composition of the Gas Phase and the Deposit, *Chem. Vap. Depos.* 7 (2001) 173–181. doi:10.1002/1521-3862(200107)7:4<173::AID-CVDE173>3.0.CO;2-X.
- [182] J. Heinrich, S. Hemeltjen, G. Marx, Analytics of CVD Processes in the Deposition of SiC by Methyltrichlorosilane, *Microchim. Acta.* 133 (2000) 209–214. doi:10.1007/s006040070095.
- [183] Y.G. and, M.S. Gordon\*, F. Battaglia, R.O. Fox, Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 2. Reaction Paths and Transition States, (2007). doi:10.1021/jp065455a.
- [184] T.H. Osterheld, M.D. Allendorf, C.F. Melius, Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculations, 1993. doi:10.2172/10172713.
- [185] M.D. Allendorf, T.H. Osterheld, C.F. Melius, The Decomposition of Methyltrichlorosilane: Studies in A High-Temperature Flow Reactor, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 334 (1993). doi:10.1557/PROC-334-105.

- [186] M.D. Allendorf, C.F. Melius, Theoretical study of thermochemistry of molecules in the silicon-carbon-chlorine-hydrogen system, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 720–728. doi:10.1021/j100105a031.
- [187] X. Wang, K. Su, J. Deng, Y. Liu, Y. Wang, Q. Zeng, L. Cheng, L. Zhang, Initial decomposition of methyltrichlorosilane in the chemical vapor deposition of silicon-carbide, *Comput. Theor. Chem.* 967 (2011) 265–272. doi:10.1016/j.comptc.2011.04.028.
- [188] X. Wang, K.H. Su, Y.L. Wang, J.L. Deng, The Decomposition Pathways of CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> in CVD of SiC from MTS/H<sub>2</sub> System, *Adv. Mater. Res.* 699 (2013) 378–382. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.699.378.
- [189] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, Heterogeneous Kinetics of The Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide From Methyltrichlorosilane, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 334 (1993). doi:10.1557/PROC-334-111.
- [190] W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part I: Deposition Rates, *Chem. Vap. Depos.* 7 (2001) 167–172. doi:10.1002/1521-3862(200107)7:4<167::AID-CVDE167>3.0.CO;2-L.
- [191] Y. Yang, W. Zhang, Chemical vapor deposition of SiC at different molar ratios of hydrogen to methyltrichlorosilane, *J. Cent. South Univ. Technol.* 16 (2009) 730. doi:10.1007/s11771-009-0121-4.
- [192] D. Almeida Streitwieser, Kinetic investigation of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) process for the production of SiC and TiC biomorphic ceramics from paper preforms, 2005. <http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?idn=974205966> (accessed March 27, 2018).
- [193] G. Chichignoud, M. Ucar-Morais, M. Pons, E. Blanquet, Chlorinated silicon carbide CVD revisited for polycrystalline bulk growth, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8888–8892. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.113.
- [194] G. Chollon, F. Langlais, M. Placide, P. Weisbecker, Transient stages during the chemical vapour deposition of silicon carbide from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>: impact on the physicochemical and interfacial properties of the coatings, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 6075–6087. doi:10.1016/j.tsf.2012.05.066.
- [195] F. Christin, L. Héraud, J.-J. Choury, In-depth chemical vapour deposition of SiC within porous carbon-carbon materials., (1980) 154–161.
- [196] Y. Liansheng, Z. Wu, S. Maili, W. Tao, The Control of Reagents in the ICVI Process, *Sci. Eng. Compos. Mater.* 10 (2002). doi:10.1515/SECM.2002.10.1.59.
- [197] K. Petroski, S. Poges, C. Monteleone, J. Grady, R. Bhatt, S.L. Suib, Rapid Chemical Vapor Infiltration of Silicon Carbide Minicomposites at Atmospheric Pressure, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 4986–4992. doi:10.1021/acsami.7b17098.
- [198] K. Shima, Y. Funato, H. Sugiura, N. Sato, Y. Fukushima, T. Momose, Y. Shimogaki, High-Aspect-Ratio Parallel-Plate Microchannels Applicable to Kinetic Analysis of Chemical Vapor Deposition, *Adv. Mater. Interfaces.* 3 (2016) n/a-n/a. doi:10.1002/admi.201600254.
- [199] K. Shima, N. Sato, Y. Funato, Y. Fukushima, T. Momose, Y. Shimogaki, Separate evaluation of multiple film-forming species in chemical vapor deposition of SiC using high aspect-ratio microchannels, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 06HE02. doi:10.7567/JJAP.56.06HE02.
- [200] W. Yang, H. Araki, A. Kohyama, S. Thaveethavorn, H. Suzuki, T. Noda, Fabrication in-situ SiC nanowires/SiC matrix composite by chemical vapour infiltration process, *Mater. Lett.* 58 (2004) 3145–3148. doi:10.1016/j.matlet.2004.05.059.
- [201] W.-J. Kim, S.M. Kang, C.H. Jung, J.Y. Park, W.-S. Ryu, Growth of SiC nanowires within stacked SiC fiber fabrics by a noncatalytic chemical vapor infiltration technique, *J. Cryst. Growth.* 300 (2007) 503–508. doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.11.339.
- [202] R. Fédou, Modélisation de l’infiltration chimique en phase vapeur (CVI) isotherme et isobare. Etude de l’infiltration d’un pore rectiligne par diverses céramiques., Université de Bordeaux, 1992.





# Chapitre 2 : Moyens et méthodes

## Table des matières

Introduction .....	47
A. Réacteur CVD multi-instrumenté .....	48
1. Moyen d'élaboration.....	48
i. Description général .....	48
ii. Chauffage du réacteur .....	49
iii. Introduction des précurseurs dans le réacteur .....	49
iv. Régulation de la pression .....	51
2. Substrats utilisés.....	51
i. Plots cylindriques .....	51
ii. Substrats CVD à nids d'abeille .....	52
iii. Substrats CVI à canaux modèles .....	52
iv. Autres substrats.....	54
3. Microbalance .....	54
4. Spectromètre infrarouge.....	55
B. Caractérisation du solide.....	57
1. Nature des phases et composition.....	58
i. Spectromètre Raman .....	58
ii. Microsonde de Castaing .....	59
iii. IRTF-ATR.....	60
iv. EDS.....	60
2. Analyse morphologie.....	60
i. MEB.....	60
ii. DRX.....	61
iii. MET.....	62
C. Outils de modélisation.....	63
1. Modèles de la littérature .....	63
i. Système VTS-H <sub>2</sub> : Si-H-C-Cl .....	63
ii. Système MS-H <sub>2</sub> : Si-H-C.....	63
iii. Données manquantes .....	64
2. Calculs de données thermodynamiques .....	64
3. Calculs de constantes cinétiques .....	67

i. Dépendance en pression des différents types de réactions .....	67
ii. Définition et identification de l'état de transition .....	68
iii. Calcul de l'état de transition .....	68
4. Evolution de la phase gazeuse .....	71
5. Bilan sur les outils de modélisation utilisée .....	72
Conclusion .....	73
Annexe 1.2 : Fiches de sécurité du méthylsilane et du vinyltrichlorosilane .....	76

## Introduction

Ce chapitre décrit les différents moyens d'élaboration, de caractérisation et de simulation mis en œuvre lors de ce travail. L'objectif est de décrire la méthodologie employée et les hypothèses ou simplifications faites avant la présentation des résultats expérimentaux ou numériques.

Concernant l'élaboration, les systèmes de chauffage et de contrôle des paramètres du procédé sont présentés. La description des instruments de mesure de vitesses de dépôt et d'analyse de gaz ex situ couplés au réacteur sont également décrits.

La caractérisation du solide est également détaillée dans ce chapitre. Elle comprend des analyses morphologiques, chimiques et structurales, effectuées à l'aide de divers outils complémentaires.

Enfin, l'approche numérique est développée en introduisant dans un premier temps les logiciels de calculs ab initio permettant l'obtention de données thermodynamiques, puis en présentant les outils de calculs statistiques fournissant la constante cinétique des réactions étudiées. L'ensemble des informations est ensuite regroupé au sein d'un modèle chimique permettant la prédiction des espèces formées et consommées en fonction des conditions d'élaboration.

## A. Réacteur CVD multi-instrumenté

### 1. Moyen d'élaboration

#### i. Description général

Le procédé de CVD/CVI est mis en œuvre au moyen d'un réacteur vertical (appelé  $\Phi 35$  dans la suite) à parois chaudes permettant de travailler sous pression réduite (Figure 1.2). Il consiste en un tube en silice d'une longueur de 710 mm et d'un diamètre interne de 35 mm, chauffé par induction. Ses parois sont couvertes de graphite expansé (PAPYEX®, MERSEN) afin de limiter la génération de contraintes thermomécaniques entre le tube et les dépôts formés lors des différentes expériences et d'accroître la conductivité thermique des parois du four.

Les gaz sont injectés par le haut du réacteur et circulent successivement dans la zone chaude où est disposé le substrat, dans une cellule d'analyse IR, puis dans des pièges cryogéniques avant d'être évacués à l'aide d'une pompe.

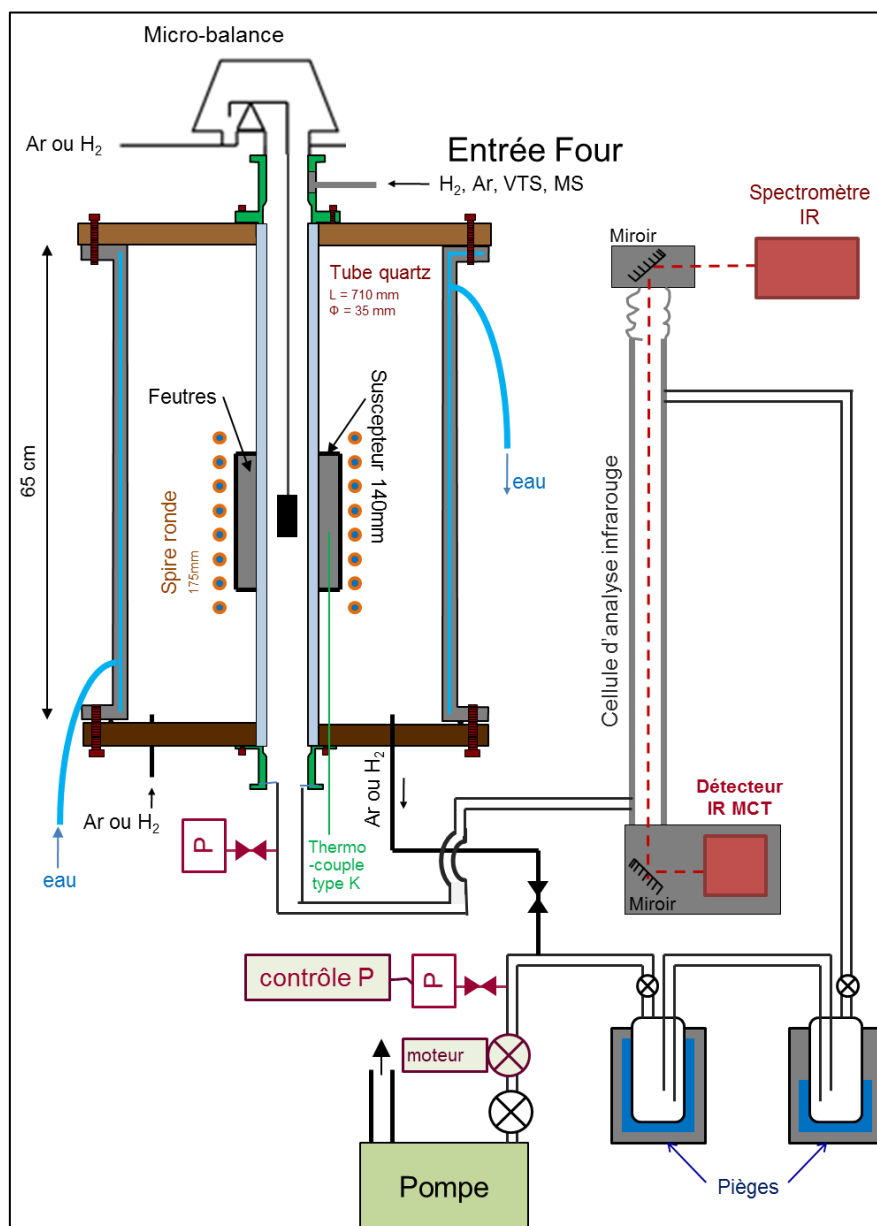


Figure 1.2 : Schéma du réacteur CVD multi-instrumenté utilisé

## ii. Chauffage du réacteur

Le chauffage est réalisé à partir d'une spire en cuivre reliée à un générateur haute fréquence et refroidie par circulation d'eau, et d'un suscepteur en carbone entourant le tube. Ce dernier est protégé de l'oxydation par inertage de l'enceinte contenant l'ensemble. Le rayonnement émis par le suscepteur permet le chauffage du tube en silice constituant les parois du réacteur peu conductrices de la chaleur ( $2.2 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ). L'utilisation d'un revêtement en Papyex® de conductivité thermique plus grande ( $150 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) permet alors de garantir une meilleure homogénéité de la température à l'intérieur du four. Le substrat placé au milieu du tube est ainsi chauffé par rayonnement des parois du tube et par conduction du milieu gazeux (l'écoulement est toujours laminaire). Dans ces conditions, un écart de température pouvant dépasser  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  peut être observé entre l'échantillon et un gaz peu conducteur lors de l'utilisation de temps de séjour faibles [1].

Un régulateur EURO THERM relié à un thermocouple de type K, placé dans le suscepteur, est employé afin de contrôler la température pendant le procédé. Des profils thermiques ont été réalisés à l'aide d'un thermocouple de petit diamètre placé à l'intérieur d'un échantillon (cylindre de graphite de 1 cm de diamètre et de hauteur), lui-même situé au sein du réacteur. Les mesures permettent d'identifier l'emplacement de la zone chaude et de déterminer la différence de température entre le suscepteur et le substrat durant les expériences. La Figure 2.2 présente deux de ses profils réalisés dans des conditions opératoires différentes. Dans les deux cas, l'intervalle de positions délimitant la zone chaude, tel que  $T \in [T_{\text{max}} - 5, T_{\text{max}} + 5]$  est le même et mesure approximativement 5 cm. Dans ce domaine, le gaz est susceptible de se décomposer et de réagir avant d'atteindre l'échantillon situé entre  $x = 51$  et  $x = 52$  cm.

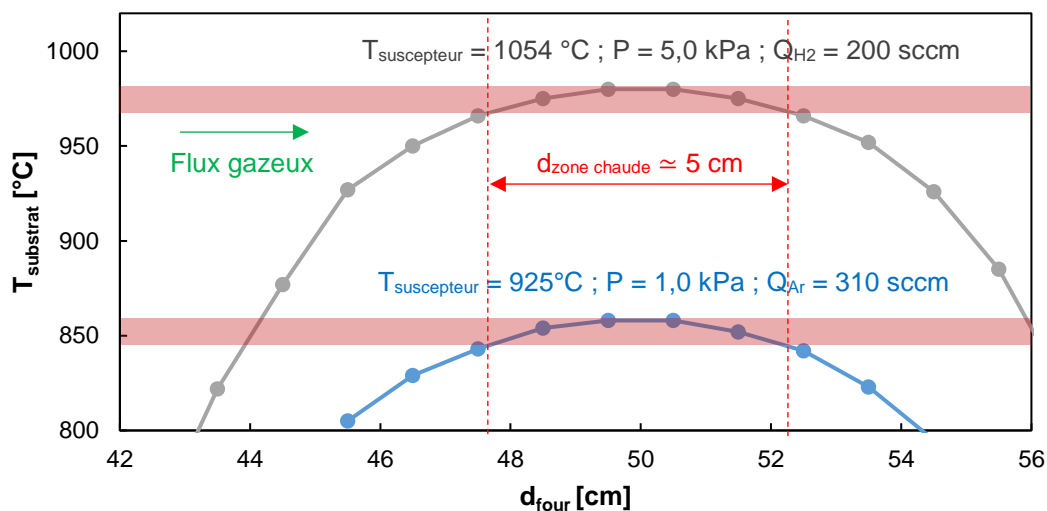


Figure 2.2 : Profils thermiques dans le réacteur CVD

## iii. Introduction des précurseurs dans le réacteur

Le contrôle du débit des gaz injectés par la partie supérieure du réacteur est réalisé de différentes façons en fonction de la nature de l'espèce considérée.

Le vinyltrichlorosilane (Sigma Aldrich, > 99%) présente une pression à vapeur saturante ( $P_{\text{vap,VTs}}$ ) relativement faible à température et pression ambiante. Son injection sous forme gazeuse a requis

l'utilisation d'un système de bullage schématisé en Figure 3.2. Ce dispositif permet l'évaporation du précurseur sous débit gazeux imposé.

Le montage consiste en une arrivée d'hydrogène ou d'argon (Air Liquide Alphagaz 2, > 99%) dont le débit  $Q_{H_2/Ar}$  est régulé à l'aide de débitmètres massiques situés en amont du montage. Ces gaz sont introduits au sein du précurseur liquide placé dans une cuve chauffée à la température  $T_1$ . Les bulles formées favorisent alors l'évaporation du liquide pour constituer un mélange gazeux « VTS- $H_2/Ar$  ». Cet ensemble passe ensuite au travers d'une colonne à point de rosée refroidie par circulation d'eau à la température  $T_2 < T_1$  et remplie de feutres en acier inox, maximisant la surface d'échange et favorisant l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. La pression  $P$  dans le montage est maintenue constante via un déverseur situé en aval de la colonne.

Le débit de précurseur gazeux injecté est alors calculé à partir des équations suivantes :

$$Q_{VTS} = \frac{Q_{H_2/Ar}}{\frac{P}{P_{vap,VTS}} - 1} \quad \text{Equation 1.2}$$

La pression de vapeur saturante du VTS ( $P_{vap,VTS}$ ) est déterminée par l'équation d'Antoine [2].

$$P_{vap,VTS} = P^0 \times 10^{a - \frac{b}{T_1 - c}} \quad \text{Equation 2.2}$$

Un réseau de lignes de distribution d'argon et d'hydrogène permet, après expérience, de purger les lignes de gaz desquelles le précurseur circule, allant de la colonne à point de rosée jusqu'au réacteur.

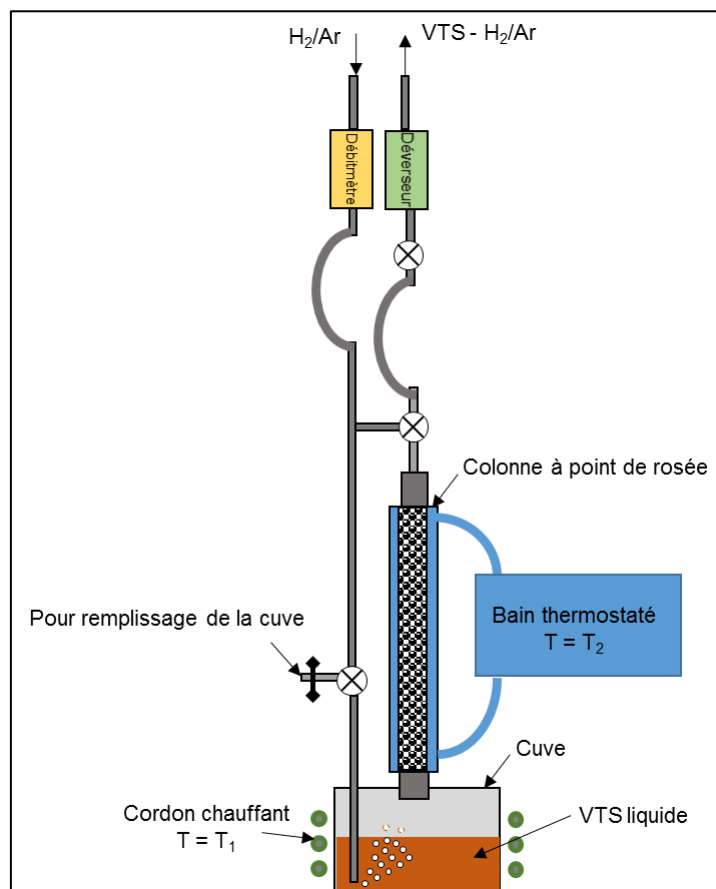


Figure 3.2 : Schéma du dispositif de bullage utilisé pour VTS

Le méthylsilane, l'éthylène et l'acétylène se présentent à l'état gazeux à pression et température ambiante et ne nécessitent pas l'utilisation d'un tel système. Ces trois gaz ont été fournis en bouteille sous pression par Air Liquide. À l'exception du méthylsilane, dont la pureté est de 97%, celles de l'éthylène et de l'acétylène est proche de 100%. Le trichlorosilane (Sigma Aldrich, 99%) est liquide à pression et température ambiante mais sa pression de vapeur saturante est suffisante pour l'évaporer directement d'une cuve en inox.

Le contrôle du débit de ces quatre gaz est réalisé à l'aide de débitmètres massiques (Brooks) similaires à ceux utilisés pour l'hydrogène et l'argon.

Les fiches de sécurité du méthylsilane et du vinyltrichlorosilane sont fournies en annexe 1.

#### iv. Régulation de la pression

En aval du réacteur, une pompe à palette et une vanne papillon motorisée associée à un capteur de pression (MKS Baratron127), permettent de réguler la pression. Ces appareils sont protégés des potentiels gaz corrosifs formés pendant le procédé par des pièges cryogéniques, refroidis à l'azote liquide, en vue de condenser ces espèces. À la fin de l'expérience, cette partie du réacteur est démontée puis nettoyée à l'eau après retour à température ambiante sous forte aspiration d'air, afin d'évaporer les molécules condensées à froid.

Avant chaque expérience, une mesure du taux de fuite de l'ensemble du dispositif est réalisée par isolation de la pompe. En-dessous de  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{min}^{-1}$  à température ambiante, ce taux est considéré comme convenable pour démarrer une expérience de CVD.

Le nombre de Reynolds calculé pour un débit de gaz de 300 sccm et une température supérieure à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en présence d'hydrogène est de l'ordre de 0,1. Cette valeur est caractéristique d'un régime d'écoulement laminaire. La vitesse du gaz peut donc être considérée comme constante en zone chaude ce qui permet d'assurer un bon contrôle du temps de séjour des gaz et donc une bonne reproductibilité des expériences.

## 2. Substrats utilisés

Plusieurs types de substrat ont été employés en fonction de l'objectif visé par l'expérience.

### i. Plots cylindriques

Ces échantillons sont présentés en Figure 4.2. Ils présentent une forme cylindrique d'une surface totale de  $4,71 \text{ cm}^2$  et sont constitués de graphite dense (MERSEN 2318PT®). Au sein du réacteur  $\Phi 35$  l'utilisation de ces échantillons donne un rapport surface sur volume de  $1,2 \text{ cm}^{-1}$  en tenant compte des parois du four, pour une zone chaude fixée à 10 cm. Ces substrats ont été utilisés pour l'ensemble des expériences de CVD pour suivre l'influence de la température, de la pression, du débit total et de la pression partielle en réactifs sur la vitesse de dépôt, la nature des gaz en sortie de réacteur et la composition chimique du solide formé.

Lors d'une série d'expérience, plusieurs dépôts successifs sont réalisés à la surface de ces échantillons, formant ainsi un empilement de couches d'épaisseur et de nature différentes. Chacune d'entre elles a été caractérisée à l'aide des différents moyens de caractérisation présentés dans la suite.



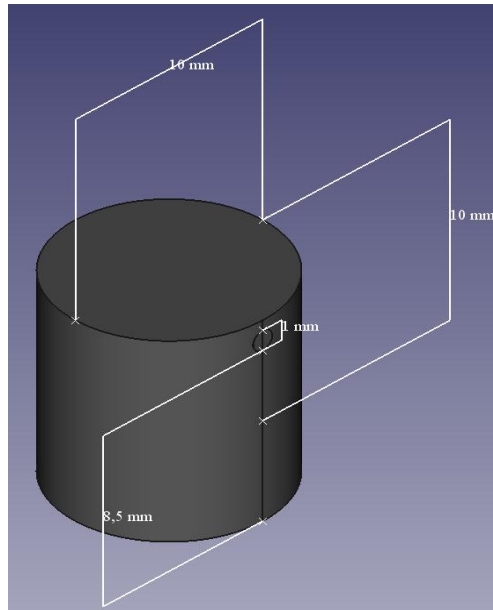


Figure 4.2 : Schéma d'un plos cylindrique utilisé en CVD

En raison de leurs faibles vitesses de dépôt, certaines couches peuvent être difficiles à observer et la complémentarité de plusieurs outils de caractérisation doit alors permettre de faciliter leur identification.

## ii. Substrats CVD à nids d'abeille

Lors de la CVD ou la CVI, la phase homogène réagissant en zone chaude est appauvrie en continu en réactif du fait des réactions hétérogènes à l'origine du dépôt. Ce phénomène est particulièrement accentué dans le cas de préformes fibreuses ayant un rapport surface/volume élevée. L'utilisation de substrats à nids d'abeille (voir Figure 5.2) ayant une surface importante de l'ordre de  $190 \text{ cm}^2$  (soit  $S/V = 3,1 \text{ cm}^{-1}$  en considérant que la zone chaude au sein du four  $\Phi 35$  mesure  $10 \text{ cm}$ ) a pour objectif de rendre compte de cet effet. Cette étude est réalisée par comparaison de l'évolution de la concentration en réactifs et produits gazeux mesurée en sortie de réacteur par spectrométrie IRTF, entre ces substrats alvéolaires et ceux présentés précédemment, ayant une surface 40 fois inférieure.

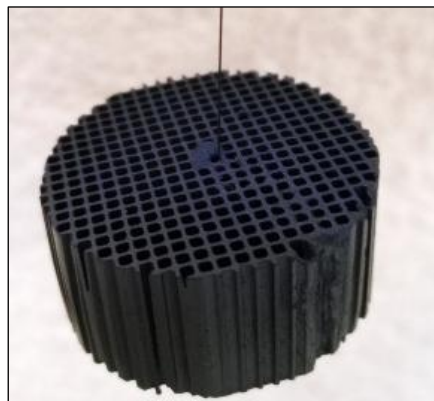


Figure 5.2 : Substrat à nids d'abeilles après dépôt

## iii. Substrats CVI à canaux modèles

Ces échantillons sont présentés en Figure 6.2 et consistent en deux pièces graphitiques

parallélépipédiques de 20x20x10 mm assemblées l'une à l'autre par des vis. Des canaux de hauteur différente usinés sur l'une des plaques, visent à modéliser la porosité inter-fils dans les préformes fibreuses. La caractérisation de l'épaisseur du dépôt le long de ces canaux permet ainsi de rendre compte de l'aptitude à l'infiltration du précurseur dans la condition testée. Ces substrats sont soumis un traitement thermique à 1600 °C sous argon avant chaque expérience afin d'éliminer d'éventuelles traces d'impuretés métalliques issues de leur usinage.

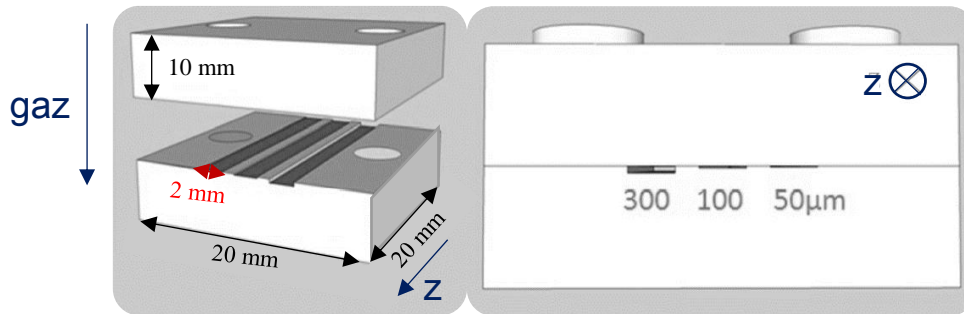


Figure 6.2 : Schéma d'un substrat à canaux modèles avant et après assemblage

La caractérisation du dépôt après séparation des deux plaques est effectuée par microscopie électronique à balayage, et spectroscopie par dispersion d'énergie et spectroscopie Raman en surface de canal. Ces analyses rendent compte de la morphologie de surface et des phases déposées dans les pores. Par la suite, l'échantillon est clivé perpendiculairement au dépôt et le long de l'axe d'un canal afin de mesurer le profil d'épaisseur. Les courbes obtenues sont symétriques selon l'axe  $z = 10$  cm du fait de l'ouverture du canal à ses deux extrémités ( $z = 0$  cm et  $z = 20$  cm) et schématisées en Figure 7.2.

Ces substrats sont placés dans le réacteur de façon à ce que ces canaux soient perpendiculaires au sens de circulation des gaz. Le gaz est donc supposé entrer dans les porosités par diffusion et non par convection.

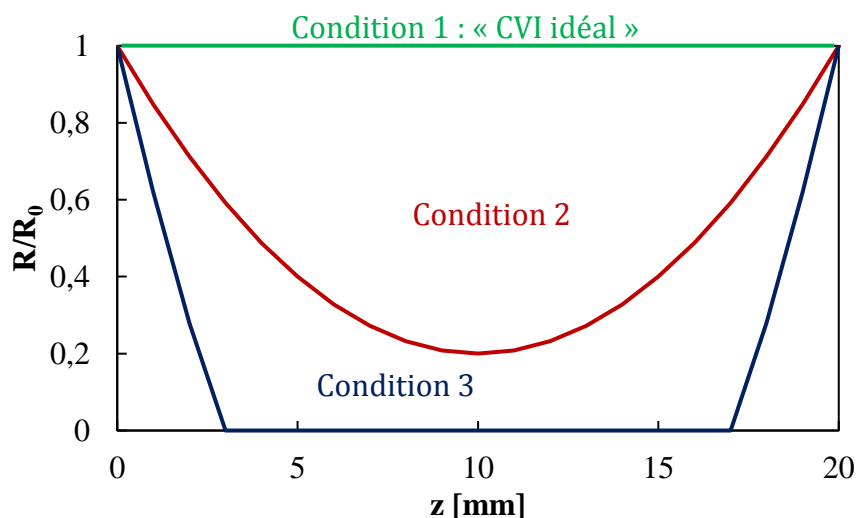


Figure 7.2 : Evolution de l'épaisseur du dépôt dans un canal selon : 1) une condition idéale permettant de combler l'intégralité de la porosité ; 2) et 3) des conditions pour lesquelles la vitesses de dépôt décroît le long du canal

Les conditions d'élaboration pour les essais d'infiltration ont été choisies de façon à se prémunir contre un éventuel bouchage des pores en entrée de canal pouvant entraver l'infiltration et modifier le profil obtenu. Pour chaque expérience, l'épaisseur du dépôt en surface est maintenue

inférieure à 20  $\mu\text{m}$  en réduisant le temps de dépôt et en tenant compte des vitesses mesurées en condition similaire sur substrat plan.

Le dépôt réalisé sur les substrats à canaux modèles est effectué selon une condition bien définie et maintenue constante jusqu'à la fin de l'expérience. La finalité est donc différente de celle des caractérisations des dépôts multicouches sur plots cylindriques.

#### iv. Autres substrats

Plus sporadiquement, des wafers de silicium de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été utilisés pour réaliser des caractérisations par ATR de certains dépôts réalisés à partir du méthylsilane.

### 3. Microbalance

Les plots cylindriques décrits dans la partie précédente sont suspendus en zone chaude par l'intermédiaire d'une fibre de SiC SCS6 (®) capable de résister aux fortes températures du procédé. L'autre extrémité de la fibre est reliée à une microbalance (SETARAM TGA92®) sensible à des variations massiques inférieures à 5  $\mu\text{g}$ .

Pendant le procédé, des profils de prise de masse sont mesurés par cet appareil, permettant la détermination de la vitesse de dépôt in situ. Dans certains cas, des régimes transitoires d'origine chimique ou expérimentale (temps mis par le débitmètre ou par le système de bullage pour réguler de façon continue le débit après le début de l'expérience) peuvent apparaître. Dans ces cas, l'expérience est prolongée jusqu'à l'établissement d'un régime permanent où la vitesse de dépôt est constante sur un intervalle de temps supérieur à 5 minutes. La Figure 8.2 présente une courbe  $m=f(t)$  fournie par la microbalance mettant en évidence un régime transitoire et un régime continu. La vitesse de dépôt (en  $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) est calculée en régime stationnaire à partir de la surface externe de l'échantillon ( $4,71\text{ cm}^2$ ).

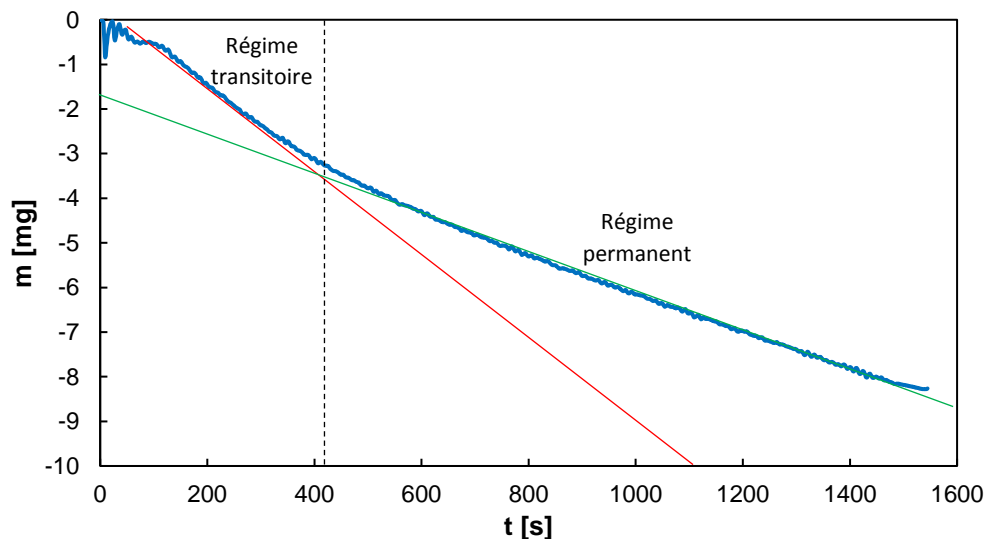


Figure 8.2 : Evolution de la masse mesurée par la microbalance en fonction du temps dans le cas d'un dépôt sur plot cylindrique brut. Le temps du régime transitoire est principalement influencé par le bouchage de la porosité ouverte présente sur ces substrats avant d'effectuer un dépôt dans une condition de référence.

L'erreur commise sur le calcul de la vitesse de dépôt est mesurée en considérant l'écart type sur la pente de la courbe  $R=f(t)$  en régime permanent.

En outre, en début de chaque expérience utilisant un plot cylindrique en graphite neuf et donc non recouvert, un premier dépôt est réalisé afin d'une part de combler les porosités ouvertes, et d'autre part d'évaluer la répétabilité des mesures, par comparaison de la vitesse de dépôt pour cette condition précise de référence, pour chacune des expériences. Dans le cas de VTS, ce dépôt est effectué à  $P = 5 \text{ kPa}$ ,  $T = 980 \text{ °C}$ ,  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 20$ ,  $Q_{\text{tot}} = 135 \text{ sccm}$ . La vitesse de dépôt est telle que  $\ln(\text{R} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min})$  est de l'ordre de  $-2,8 \pm 0,2$ . Pour le MS, les conditions opératoires sont  $P = 1,0 \text{ kPa}$ ,  $T = 800 \text{ °C}$ ,  $(\text{Ar}/\text{MS})_{\text{ini}} = 50$ ,  $Q_{\text{tot}} = 306 \text{ sccm}$  pour lesquelles  $\ln(\text{R} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}) = -3,3 \pm 0,1$ .

#### 4. Spectromètre infrarouge

La phase homogène a été caractérisée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en sortie de réacteur. Cette technique s'appuie sur l'excitation des modes de vibration des molécules par rayonnement infrarouge dans un domaine de fréquence compris entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Le faisceau IR émis par le spectromètre traverse une cellule d'analyse située en sortie du réacteur dans laquelle circulent les gaz après leur passage en zone chaude et refroidissement à température ambiante. Ce faisceau est ensuite réfléchi par un miroir vers un détecteur de type MCT contenu dans un coffret sous flux de diazote.

L'obtention d'un spectre IR prend environ une minute au cours de laquelle 32 scans sont effectués par l'interféromètre. La transformée de Fourier de l'interférogramme conduit à un spectre brut de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Deux types de données sont alors enregistrés :

- $I_0 = f(\nu)$  : ces spectres servent de référence (background) pour le calcul de l'absorbance selon la formule :  $A = \log(I/I_0)$ . Ils sont acquis entre chaque condition testée sans gaz actif, sous flux important d'hydrogène ou d'argon pur, inactifs en IR.
- $A = f(\nu)$  : ces spectres sont enregistrés pendant et après l'envoi du gaz réactif en zone chaude. Dans le premier cas, ils renseignent sur la nature des espèces gazeuses présentes formées pendant le procédé. Dans le second cas, ils sont utilisés pour mettre en évidence la formation d'éventuelles phases solides sur les hublots (en ZnSe) de la cellule d'analyse IR, après évacuation des produits de réaction gazeux sous flux de  $\text{H}_2$  ou Ar.

L'identification des produits et réactifs est réalisée sur la base de données IR associées aux silanes, chlorosilanes, hydrocarbures et espèces organosiliciées trouvées dans la littérature. La quantification de leur teneur est ensuite réalisée en tenant compte de la loi de Beer-Lambert donnée en équation 3.2 :

$$A_{i,j} = \varepsilon_{i,j} \times l \times C_i \quad \text{Equation 3.2}$$

$A_i$  est l'absorbance mesurée au pic « j » de l'espèce « i » considérée,

$\varepsilon_{i,j}$  est le coefficient d'absorption molaire associé à ce pic,

$l$  est la longueur de la cellule d'analyse,

$C_i$  est la concentration de l'espèce, proportionnelle à sa pression partielle par la relation :  $C_i = \frac{P_i}{RT}$ .

L'absorbance est proportionnelle à l'aire sous le pic de l'espèce étudiée. Le coefficient d'absorption molaire ( $\varepsilon_i$ ) est dérivé des courbes  $A_i=f(C_i)$  enregistrées à partir d'espèces pures à différentes pressions. Ces données ont été obtenues pour  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  et  $\text{HCl}$  à partir des travaux de Laduye [3]. Elles ont également été obtenues pour  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$  pendant ce travail. La Figure 9.2 présente l'évolution de l'aire sous les pics associés à l'espèce  $\text{CH}_4$  en fonction de la pression partielle de cette espèce. Un écart à la linéarité entre  $A_i$  et  $C_i$  (décrite par la loi de Beer-Lambert) est observé pour les pressions les plus élevées de  $\text{CH}_4$ . Le même phénomène est mis en évidence pour les autres espèces testées. Cette erreur de mesure n'a

pas été expliquée mais elle pourrait provenir de la non-idéalité du spectromètre utilisé, due par exemple à un rayonnement incident non monochromatique ou à une résolution trop faible [4].

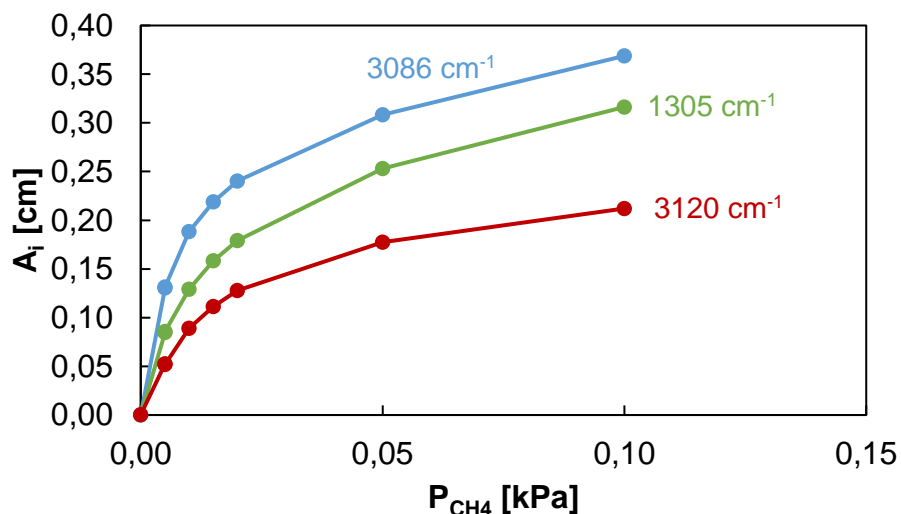


Figure 9.2 : Evolution de l'absorbance à 1305 ; 3080 et 3120  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la pression partielle en  $\text{CH}_4$  à température ambiante sous flux d'argon.

Pour tenir compte de cette erreur, une loi de Beer-Lambert modifiée a été utilisée lors des expériences réalisées dans ce travail, suivant la formule ci-dessous :

$A_i = \log\left(\frac{I_i}{I_{i,0}}\right) = \varepsilon_i \times l \times C_i^{a_i}$  où  $a_i$  est calculé de façon à obtenir une bonne concordance avec les résultats expérimentaux sur la dépendance de  $A_i$  à  $C_i$ . Vis-à-vis des travaux de Laduye, les spectres décrivant  $A_i=f(C_i)$  ont été réenregistrés pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{HCl}$  afin d'étendre le domaine de validité de cette loi à des valeurs de concentrations plus proches de celles mesurées expérimentalement pendant l'analyse.

Pour les espèces dont la loi de Beer-Lambert modifiée est connue, leur concentration a pu être calculée pour chaque condition testée. Pour les autres espèces, seule leur évolution qualitative a pu être décrite, c'est notamment le cas de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , détecté en présence de VTS.

Du fait d'un coefficient d'extinction molaire trop faible ou d'une pression partielle peu élevée (due à l'utilisation d'un mélange gazeux très dilué ou sous pression totale réduite), certaines espèces n'ont pas pu être identifiées par IRTF. L'analyse étant réalisée à température ambiante, les espèces instables (par ex. radicaux) présentes en zone chaude n'ont bien entendu pas pu être mises en évidence. De plus, les espèces non polaires (comme  $\text{H}_2$ ), qui ne sont pas détectables par IRTF, n'ont donc pas pu être prises en compte dans les évolutions du mélange gazeux.

Le Tableau 1.2 présente l'ensemble des espèces pour lesquelles les spectres IRTF ont été obtenus expérimentalement (Exp.) ou numériquement (Num.) lors de ce travail (Lab.) ou dans les travaux de la littérature (Litt.). Les espèces pour lesquelles la loi de Beer-Lambert modifiée a pu être établie (✓) pour le calcul de leur pression partielle sont également données.

Espèces	Origine du spectre	Pics considérés [cm <sup>-1</sup> ]	Utilisation de Beer-Lambert modifié
HCl	Exp. Lab.	2752 ; 2799 ; 2822 ; 2844 ; 2865 ; 2926	✓
CH <sub>4</sub>	Exp. Lab.	1305 ; 2916 ; 3058 ; 3086 ; 3120	✓
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Exp. Lab.	2990 ; 3000	✓
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Exp. Lab.	950 ; 1889	✓
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Exp. Lab.	1303 ; 1352 ; 3304	✓
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Exp. Lab.	1472 ; 2885	✓
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Exp. Lab.	912	✓
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Exp. Litt.	2142 [5]	✗
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Exp. Litt.	1800 [3]	✗
SiH <sub>4</sub>	Exp. Litt.	914 ; 975 ; 2191 [5]	✗
SiH <sub>2</sub>	Exp. Litt.	854 ; 1000 ; 1996 [5]	✗
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Exp. Litt.	843 ; 2163 [6]	✗
Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Exp. Litt.	904 ; 2180 ; 2207 [5]	✗
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Exp. Litt.	715 ; 873 ; 880 ; 2189 [7]	✗
SiCl <sub>4</sub>	Exp. Lab.	620 ; 650	✓
SiHCl <sub>3</sub>	Exp. Lab.	2259 ; 2267	✓
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Exp. Litt.	2237	✗
SiH <sub>3</sub> Cl	Exp. Litt.	2206 [8]	✗
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	Exp. Lab.	1272 ; 1417 ; 2030	✓
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	Exp. Lab.	1604 ; 1955	✓
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	Num. Lab.	829 ; 1207 ; 1303 ; 1507 ; 3155	✗
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	Exp. Lab.	950 ; 2158 ; 2168	✓
CH <sub>3</sub> SiH	Num. Lab.	662 ; 1250 ; 1426 ; 1445 ; 2041	✗
CH <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	Num. Lab.	926 ; 973 ; 1391 ; 2304 ; 3253	✗

Tableau 1.2 : Liste des espèces suivies par IRTF et des pics pris en compte pour l'analyse qualitative ou quantitative appliquée.

Les pics de chaque espèce utilisés pour l'analyse quantitative et qualitative des concentrations sont aussi donnés en Tableau 1.2. Certains modes d'absorption étant très proches entre deux composés appartenant à une même famille (alcane, alcène, chlorosilane, silane) [9], seuls les pics relativement « isolés » de ceux des autres espèces ont été considérés.

L'erreur commise sur la quantification de chaque espèce correspond à l'écart type entre les valeurs de concentrations calculées à partir des aires sous les pics de cette espèce (donnés en Tableau 1.2) pour les trois spectres enregistrés à la même condition mais successivement à des temps de dépôt différents.

## B. Caractérisation du solide

Après chaque expérience de CVD, au cours de laquelle les informations sur la vitesse et la composition de la phase homogène sont enregistrées, le substrat recouvert du dépôt est extrait du four et soumis à une série de caractérisations utilisant les moyens décrits dans le paragraphe suivant.

## 1. Nature des phases et composition

### i. Spectromètre Raman

La spectrométrie Raman permet un contrôle non destructif sans préparation particulière de l'échantillon à analyser.

Cette technique repose sur la diffusion inélastique des photons émis par un laser, par les phonons ou éventuellement les électrons du solide. Le dispositif utilisé est un spectromètre Raman Horiba Jobin Yvon® de type Labran HR. Il dispose d'un laser He-Ne de longueur d'onde 632,8 nm et d'un réseau (600 traits/mm) permettant de disperser le faisceau sur le détecteur CCD. Le spot laser est focalisé à l'aide d'un objectif (x100) permettant l'analyse sur une surface de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^2$ .

La profondeur analysée dépend de la nature du matériau. Elle va de plusieurs microns pour SiC pur à quelques nanomètres pour un co-dépôt de SiC et de carbone  $\text{sp}^2$ . Les analyses ont été exclusivement réalisées sur des sections transverses de dépôt. Les spectres sont enregistrés dans la gamme  $200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  afin de visualiser la présence des phases de SiC, du silicium et du carbone  $\text{sp}^2$ .

Dans le cas du carbure de silicium, la spectrométrie Raman permet d'identifier le polytype, la présence de fautes d'empilement et éventuellement les contraintes internes [10]. Sous sa forme cubique, deux pics sont observables pour SiC : le pic TO (Transverse Optique) situé à  $795 \text{ cm}^{-1}$  et le pic LO (Longitudinal Optique) à  $970 \text{ cm}^{-1}$ . La présence de fautes d'empilement se manifeste par la rupture de la symétrie cubique qui, comme pour les formes hexagonales, est responsable d'un dédoublement voire de multiples pics TO. Des bandes larges associées à des défauts de plus haute énergie (par ex. joints de grains) peuvent également apparaître entre les pics TO et LO et pour les faibles longueurs d'ondes ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ) [11].

L'intensité relative et le nombre et la longueur d'onde des phonons optiques du carbure de silicium renseignent sur les fautes d'empilement, la densité de défauts et la texture des dépôts [12–14]. Il a toutefois été choisi de ne s'intéresser qu'à la nature des phases présentes dans les dépôts en considérant la présence ou non de carbone ou de silicium libre à l'aide de leurs pics caractéristiques situés respectivement à  $1380$  et  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (bandes D et G du carbone) et à  $520 \text{ cm}^{-1}$  [15] (pic fin pour Si cristallisé, bande large et décalée vers  $500 \text{ cm}^{-1}$  pour Si amorphe) comme présenté en Figure 10.2.

L'efficacité Raman des liaisons C-C du carbone  $\text{sp}^2$  étant au moins dix fois supérieure à celle des liaisons Si-C, cet outil est particulièrement utile pour l'identification d'un excès de carbone, même très faible.

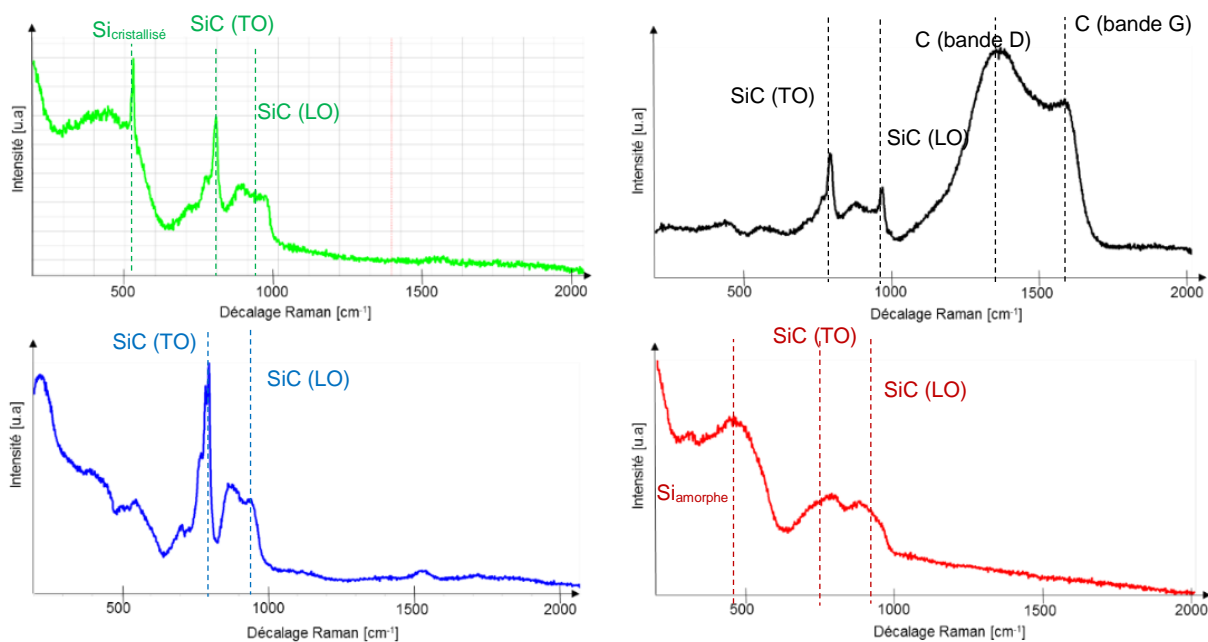


Figure 10.2 : Spectres Raman de dépôt de SiC pur ou présentant un excès de carbone ou de silicium libre.

## ii. Microsonde de Castaing

En parallèle de l'analyse des phases par spectrométrie Raman, une analyse élémentaire par microsonde de Castaing (CAMECA SC100), aussi appelée microsonde X ou WDS, a été réalisée. Cet outil permet la mesure de la composition chimique d'un matériau par mesure de l'intensité de la longueur d'onde des photons émis lors de la désexcitation d'une couche atomique après son ionisation par un faisceau d'électrons [16].

L'application de cette technique sur les dépôts obtenus par CVD a permis ici de mesurer la teneur en silicium, carbone et oxygène, l'origine de ce dernier pouvant être liée au taux de fuite non nul du dispositif d'élaboration expérimental. Le pourcentage atomique de carbone est dosé par différence afin de limiter les erreurs pouvant provenir de la contamination de surface. Les RX caractéristique du silicium sont dosés à l'aide d'un cristal de LPET et ceux provenant de l'oxygène à l'aide d'un PC1. Des standards (SiC, SiO<sub>2</sub>) ont été utilisés pour la quantification. La profondeur d'analyse est de l'ordre de 1 μm<sup>3</sup> pour le SiC dans les conditions d'utilisation de l'appareil (typiquement 10 kV et 20 mA). La Figure 11.2.b. présente l'évolution du pourcentage atomique de ces éléments pour le dépôt multicouche observé par microscopie électronique en Figure 11.2.a.. Cette technique offre la possibilité d'associer chaque couche et donc chaque condition expérimentale explorée à une teneur en carbone, silicium et oxygène dans le solide formé.



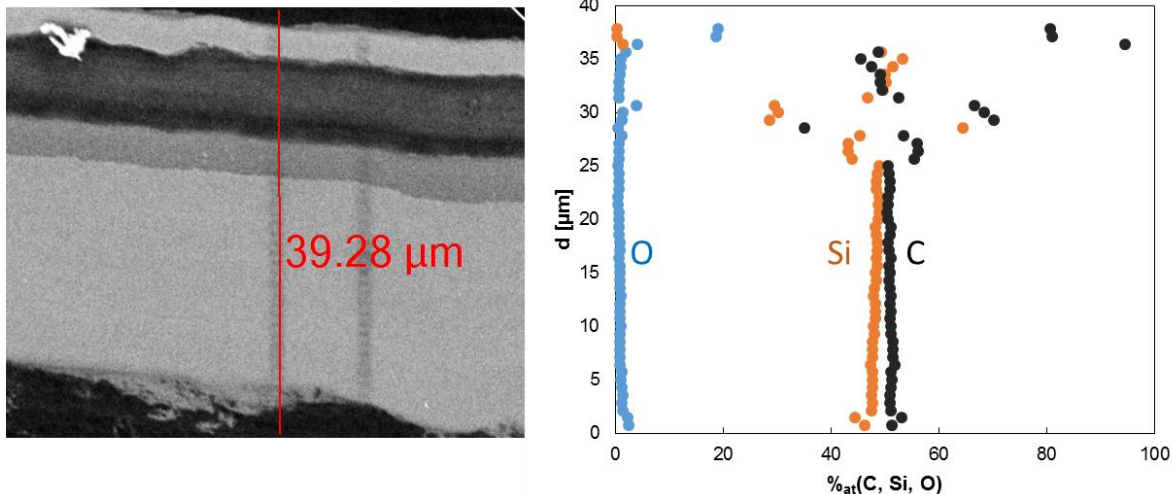


Figure 11.2 : a) Cliché MEB par détection des électrons rétrodiffusés d'un dépôt multicouche ; b) Analyse chimique par microsonde X de la teneur en silicium, carbone et oxygène le long des différentes couches observées en a).

### iii. IRTF-ATR

Outre l'identification et la quantification des espèces gazeuses en sortie de réacteur, la spectrométrie infrarouge a été employée pour la caractérisation des solides déposés par CVD. Plus spécifiquement, ce moyen a permis l'analyse semi-quantitative de l'hydrogène par détection des bandes de vibration associées aux liaisons Si-H et C-H. L'appareil a été utilisé en mode réflexion en utilisant un module de réflectance totale atténuée (ATR) à l'aide d'un diamant (SMART iTR diamond) placé avant le détecteur DGTS (sulfate de triglycine deutériée).

Comme pour son application au milieu gazeux (A.4.), un spectre à vide est dans un premier temps enregistré. Ce dernier est soustrait au spectre du dépôt avant son interprétation.

### iv. EDS

Comme pour la microsonde de Castaing, la Spectrométrie par Dispersion d'Énergie (EDS) analyse l'émission X par désexcitation électronique d'un atome après interaction avec un électron. L'énergie du photon émis renseigne sur la nature de l'atome et permet ainsi une analyse chimique sur un volume réduit d'un échantillon.

La mesure est réalisée via un détecteur intégré aux microscopes électroniques à balayage et à transmission qui seront décrits ci-dessous. Cette technique présente donc l'avantage d'être facilement disponible lors de l'observation des échantillons mais elle est seulement qualitative et ne permet pas de détecter des écarts à la stœchiométrie Si/C inférieurs à 1 – 2 %<sub>at</sub>. La spectrométrie Raman est dans ce cas particulièrement utile.

Dans le cadre de ce travail, cet outil a été utilisé en parallèle des spectroscopes WDS et Raman pour obtenir une première estimation de la composition chimique du dépôt.

## 2. Analyse morphologie

### i. MEB

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) repose sur l'interaction entre électrons et matière pour produire des images en haute résolution de la topographie d'un échantillon. L'appareil utilisé est un MEB Quanta 400F® de FEI permettant une détection en électrons secondaires,

rétrodiffusés ainsi que par spectroscopie d'électrons par sélection d'énergie (EDS) décrite précédemment.

Les électrons secondaires sont des électrons émis depuis les couches superficielles après un choc entre le faisceau électronique du MEB et les atomes constituant l'échantillon. Leur détection permet d'accéder à la topographie de l'objet étudié. Les clichés de la morphologie de surface et associés à la microstructure de l'échantillon sont issus de ces analyses.

Les électrons rétrodiffusés sont issus de la réémission d'un électron après sa collision avec un noyau atomique. Le rendement d'émission est proportionnel au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon et leur détection offre alors un contraste chimique permettant de jauger de l'homogénéité chimique de la surface d'un échantillon. La détection de ces électrons a été utilisée ici pour l'observation de multi-couches déposées sur les substrats denses lors des expériences de CVD et pouvant présenter des différences de composition chimique.

## ii. DRX

La technique de diffraction des rayons X repose sur le phénomène d'interférence observé lors de la diffusion d'un faisceau X par les atomes d'un cristal après irradiation de celui-ci. La position des pics et leur intensité relative sont dépendantes de la nature de la structure cristallographique de la phase cristalline observée. La comparaison d'un diffractogramme avec les données issues des bases DDF permet l'identification des phases.

Pour un angle de diffraction telle que  $2\theta \in [20 ; 90]^\circ$ , les principaux pics observés pour SiC cubique correspondent aux plans cristallins dans les directions (111), (200), (220), (311) et (222). Ces derniers sont présentés en Figure 12.2 où apparaissent également les pics liés au graphite du substrat sur lequel est déposé le carbure de silicium.

Par comparaison des intensités relatives des pics mesurés sur l'échantillon et issus d'une poudre de SiC cubique pur, présentant des grains orientés aléatoirement, il est possible de quantifier l'orientation préférentielle de croissance du dépôt selon l'une de ses directions, grâce au paramètre  $T_{hkl}$ , par la formule de Harris :

$$T_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0}}{\frac{1}{N} \times \sum_{h'k'l'} \frac{I_{h'k'l'}}{I_{h'k'l'}^0}} \quad \text{où } I_{hkl} \text{ est l'intensité des pics } (h, k, l) \text{ de l'échantillon analysé et } I_{hkl}^0, \text{ celle}$$

de la poudre de  $\text{SiC}_\beta$  de référence (PDF 01-073-1665). N désigne le nombre de pics considérés.

L'analyse des diffractogrammes permet également d'évaluer la taille des cristallites de la phase considérée à l'aide de la formule de Scherrer. Toutefois dans le cas de SiC, quelques difficultés associées à la structure particulière des dépôts remettent en cause la pertinence de cette formule. En effet, des écarts ont été observés entre la taille des domaines cohérents de SiC mesurés par TEM et celle issue d'une analyse DRX via la formule de Scherrer [17]. Cette différence peut notamment être due à la caractérisation de zones cohérentes de différentes natures entre ces deux techniques [18].

Il a donc été décidé d'effectuer des observations par microscopie électronique à transmission pour compléter l'analyse DRX.

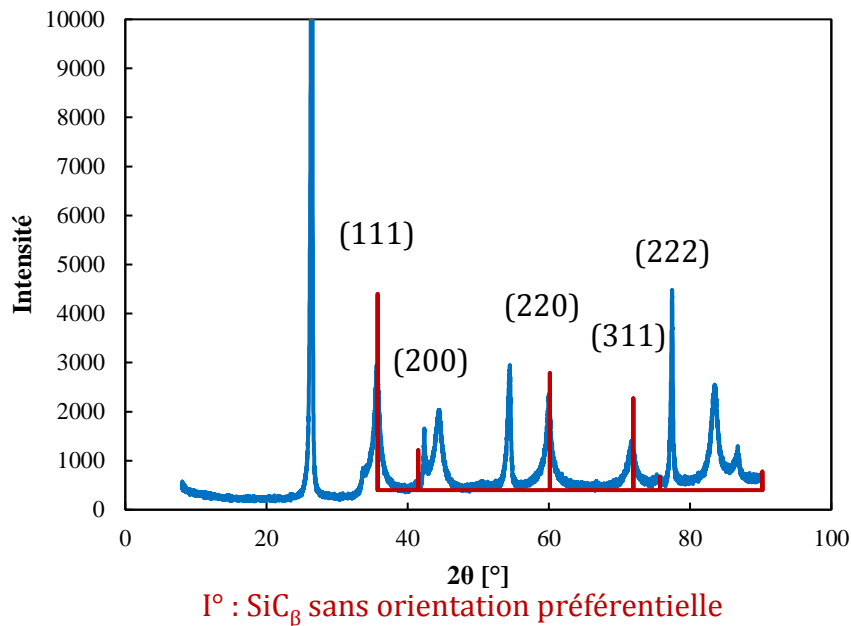


Figure 12.2 : Diffractogramme d'un dépôt de SiC par CVD sur substrat graphitique et comparaison avec celui obtenu pour la poudre de référence.

### iii. MET

La Microscopie Electronique par Transmission est une autre technique de caractérisation structurale, particulièrement riche, puisqu'elle permet d'obtenir trois types d'imageries différentes en plus du mode de diffraction :

- Des images en fond clair permettant de visualiser les zones les plus minces ou celles ne diffractant pas,
- Des images en fond sombre, permettant de visualiser uniquement les cristaux de même nature et orientation,
- Des images des franges de réseau à haute résolution. La superposition de ces images et de leur transformée de Fourier filtrée sur les tâches (111) de SiC permet d'obtenir des diagrammes de diffraction.
- Des diagrammes de diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS) à partir d'un diaphragme de 400 nm, et permettant l'identification et l'évaluation de l'orientation des domaines cristallins.

Cette technique permet d'accéder à une résolution de l'ordre de 0,1 nm, bien meilleure que celle obtenue par MEB (1 nm). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un MET CM30ST LaB6-300kV ® de Philips dont la tension d'accélération est de 300 kV et la résolution de 0,2 nm.

Cette technique nécessite une préparation particulière dont les différentes étapes successives sont données ci-dessous :

1. L'échantillon est placé dans un « sandwich » entre un wafer de silicium et une lame de verre dont le collage est assuré par une résine époxy G2 produite par Galtan.
2. L'ensemble est découpé à l'aide d'une scie à fil, en parallélépipèdes mesurant 30 mm x 10 mm x  $e$ , où  $e$  désigne l'épaisseur de l'échantillon étant égale à l'épaisseur du dépôt (comprise entre 100 nm et 20  $\mu$ m) additionnée de celle du substrat ( $e_{sub} < 1$  mm).

3. Les tranches de ces lames sont polies mécaniquement à l'aide d'une polisseuse MiniMET 1000 ® de Buehler jusqu'à ce que leur largeur ne mesure plus que  $100 \pm 10$  nm.
4. Un Ion Slicer (Jeol, EM-09100 IS) est enfin utilisé pour compléter l'amincissement des lames par polissage ionique sous un angle incident d'argon, accéléré à 6 kV, de  $0,5^\circ$  puis de  $2,5^\circ$  jusqu'à ce qu'un trou se forme au sein du dépôt élaboré par CVD, autour duquel les observations MET peuvent être réalisées.

## C. Outils de modélisation

Le dépôt par voie gazeuse à parois chaudes est un procédé difficile à maîtriser du fait des nombreux mécanismes chimiques mis en jeu selon les paramètres d'élaboration. La connaissance de la concentration des espèces chimiques et de leur évolution au voisinage du substrat est donc nécessaire en vue d'identifier les précurseurs effectifs de dépôt et de connaître les conditions propices à leur production. Dans ce cadre, la simulation numérique est l'outil le plus approprié pour comprendre et prédire les espèces chimiques formées.

### 1. Modèles de la littérature

#### i. Système VTS-H<sub>2</sub> : Si-H-C-Cl

Il existe plusieurs modèles chimiques pour décrire l'évolution de la phase homogène dans le système Si-H-C-Cl, auquel appartient le vinyltrichlorosilane. L'un des plus complets et des plus récents est celui proposé par Laduye [3] mettant en jeu des espèces C-H et des espèces Si-Cl-H. Il s'appuie sur plusieurs travaux de la littérature en tenant compte de la dépendance en pression de quelques réactions associées aux hydrocarbures. Ce modèle a permis une bonne description des espèces gazeuses formées et consommées lors de la CVD de  $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}/\text{C}_y\text{H}_z/\text{H}_2$  entre  $[600 ; 1100]$  °C et  $[1 ; 20]$  kPa. Il a donc été utilisé, ici, pour prédire l'évolution de la phase homogène dans le cas du vinyltrichlorosilane.

Système	Nombres d'espèces	Nombres de réactions	Auteurs
C-H	75	464 (réversibles)	[19]
Si-H-Cl	31	57 (irréversibles)	[20,21]

Tableau 2.2 : Nombre de réactions et d'espèces associées au modèle proposé par Laduye utilisé pour décrire les réactions lors de la CVD à partir de VTS/H<sub>2</sub>.

Quelques réactions ont toutefois dû être rajoutées afin de décrire les premières étapes de décomposition du précurseur à partir desquelles sont générées les espèces C-H et Si-H-Cl décrites dans le modèle. Les constantes cinétiques de ces réactions ne figurant pas dans la littérature, ces dernières ont été calculées, au même titre que les données thermodynamiques du précurseur lui-même.

#### ii. Système MS-H<sub>2</sub> : Si-H-C

Le système Si-H-C utilisé dans ce travail est composé principalement de deux sous-systèmes décrits dans la littérature et présentés en Tableau 3.2.

Système	Nombres d'espèces	Nombres de réactions	Auteurs
C-H	75	464 (réversibles)	[19]
Si-H	17	32 (réversibles)	[23,24]

Tableau 3.2 : Nombre de réactions et d'espèces associées au modèle Si-H-C utilisé pour décrire les réactions lors de la CVD à partir de MS/H<sub>2</sub>.

Les informations sur les hydrocarbures sont directement issues des travaux de Laduye, tandis que celles sur les silanes sont tirées de ceux de Coltrin [23,24]. Dans les deux cas, la dépendance en pression des réactions est prise en compte exceptée pour quelques réactions du système C-H et Si-H pour lesquelles la limite haute pression est supposée atteinte.

Concernant les réactions de décomposition de MS décrites en chapitre I, les constantes cinétiques dans leur limite haute pression ont pu être trouvées dans la littérature [25–27] ; toutefois leur dépendance en pression n'est pas détaillée, sauf pour la réaction  $\text{CH}_3\text{SiH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{SiH}_3\bullet$  [28]. Cette réaction présente un rendement réactionnel limité vis-à-vis des réactions  $\text{CH}_3\text{SiH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiH} + \text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SiH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{SiH}_2$  et  $\text{CH}_3\text{SiH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{SiH}_2 + \text{H}_2$ . Le choix a donc été fait de faire le calcul de la dépendance en pression des constantes cinétiques de ces trois réactions.

### iii. Données manquantes

La partie précédente a mise en évidence un manque de données sur la décomposition des deux précurseurs étudiés. Deux informations sont donc nécessaires pour compléter les modèles ci-dessus :

- La connaissance des évolutions thermodynamiques de l'enthalpie, l'entropie et de la capacité calorifique en fonction de la température de chaque espèce manquante. Leur utilisation permet le calcul de l'enthalpie libre du système dont la minimisation permet la prédiction des espèces formées à l'équilibre thermodynamique.
- La connaissance des constantes cinétiques associées aux réactions identifiées comme voies potentielles de décomposition des deux précurseurs. Cette donnée est, de plus, fonction de la température et de la pression en conditions CVD et doit donc prendre en compte son évolution en fonction de ces paramètres.

## 2. Calculs de données thermodynamiques

Les données thermodynamiques d'une molécule contenant  $N$  atomes doivent permettre de calculer l'enthalpie libre ( $G$ ) de cette dernière via l'équation 4.2 en connaissant au préalable la dépendance en température de l'enthalpie ( $H$ ) et de l'entropie ( $S$ ).

$$G = H - TS \quad \text{Equation 4.2}$$

Ces informations ont été obtenues à partir de calculs ab initio s'appuyant sur la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (sans dépendance du temps) s'exprimant par l'équation 5.2 :

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Equation 5.2}$$

$\mathcal{H}$  est l'hamiltonien calculé à l'aide de l'équation 6.2, et  $\Psi$  est la fonction d'onde du système.

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad \text{Equation 6.2}$$

$T_e$  et  $T_n$  représentent respectivement les opérateurs cinétiques des électrons et des noyaux formant la molécule étudiée. L'expression de ces termes est donnée par l'équation 7.2.  $V_{ne}$ ,  $V_{ee}$ , et  $V_{nn}$  décrivent quant à eux les potentiels énergétiques des interactions noyaux-électrons, électrons-électrons et noyaux-noyaux.

$$T_i = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2m_i} \quad \text{Equation 7.2}$$

$V_i^2$  est l'opérateur de Laplace et  $m_i$  est la masse de la particule « i ».

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à considérer les électrons comme étant mobiles dans le champ de noyaux fixes. Ainsi, il est possible de découpler les interactions entre ces deux types de particules pour ne calculer que la partie électronique de l'équation de Schrödinger. Cette dernière met en œuvre un terme différentiel de second ordre ( $T_e$ ), un terme multiplicatif multidimensionnel ( $V_{ne}$ ) et un terme de couplage électronique ( $V_{ee}$ ), rendant difficile sa résolution.

Pour faciliter le calcul, le problème est ramené à un électron unique soumis aux champs des noyaux et à celui moyenné des autres électrons. Cette approximation peut conduire à de larges erreurs sur les valeurs d'énergies électroniques calculées. Il est alors nécessaire de les réduire en tenant compte du couplage électronique [29,30]. Pour cela, plusieurs méthodes existent. Les plus précises à nombres de calculs fixés sont généralement celles dites à « clusters couplés » (notées CC) dont les différents niveaux de théories de la moins précise à la plus précise sont données en Tableau 4.2 [31].

Ces méthodes requièrent l'utilisation de bases de fonctions d'ondes électroniques dérivées généralement des orbitales atomiques principales des atomes constituant la molécule. Dans le cas du VTS, l'atome le plus lourd est celui du chlore comportant 17 électrons répartis dans la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . La base employée doit donc contenir a minima la description de ces orbitales. C'est le cas de la base cc-pVDZ utilisée pour l'ensemble des calculs réalisés.

La taille de la base (notée  $M$ ) et le niveau de théorie utilisés conditionnent le nombre d'itération nécessaire pour le calcul d'énergie (tableau 4.2).

Niveaux de théories	Nombre de calculs
CIS / MP2 / CC2	$M^5$
CISD / MP3 / CCSD	$M^6$
MP4 / CCSD(T)	$M^7$
CISDT / MP5 / CCSDT	$M^8$

Tableau 4.2 : Principales méthodes de corrélations électroniques et le nombre d'itérations associées à ces dernières pour un calcul d'énergie moléculaire.

A partir de ces calculs, il est alors possible de déterminer la géométrie d'une molécule donnée par minimisation de l'énergie en fonction des coordonnées de chaque atome la constituant. Pour effectuer cette étape, une première estimation de la position des atomes est donnée à partir de laquelle l'énergie va être évaluée. Un algorithme permet ensuite de minimiser cette énergie par modification des coordonnées atomiques.

Cette étape est réalisée à partir de l'outil OPTIMIZE de GAMESS en considérant une méthode de corrélation électronique CR-CCL, dérivant de CCSDT. Son choix sera explicité dans la suite.

Un second calcul est ensuite réalisé permettant d'évaluer la matrice hessienne donnant les dérivées secondes de l'énergie en fonction des positions atomiques près de la géométrie optimale de la molécule. L'outil HESSIAN également implanté sur GAMESS est alors utilisé. Ce dernier fournit les fréquences de vibration de la molécule issues des valeurs propres de la matrice hessienne. Pour ce calcul, l'utilisation d'un niveau de théorie élevé n'est pas nécessaire et les calculs ont alors été réalisés en MP2 dérivée des méthodes de perturbations Møller-Plesset, moins coûteuses en nombre de calculs que la méthode de corrélation électronique CR-CCL [31].

Les valeurs de fréquences ainsi obtenues peuvent alors être comparées à celles observées expérimentalement par spectroscopie infrarouge. Pour le méthyltrichlorosilane, la Figure 13.2 montre un très bon accord expérience-modélisation après application d'un facteur correctif de 0,98 pour les valeurs calculées.

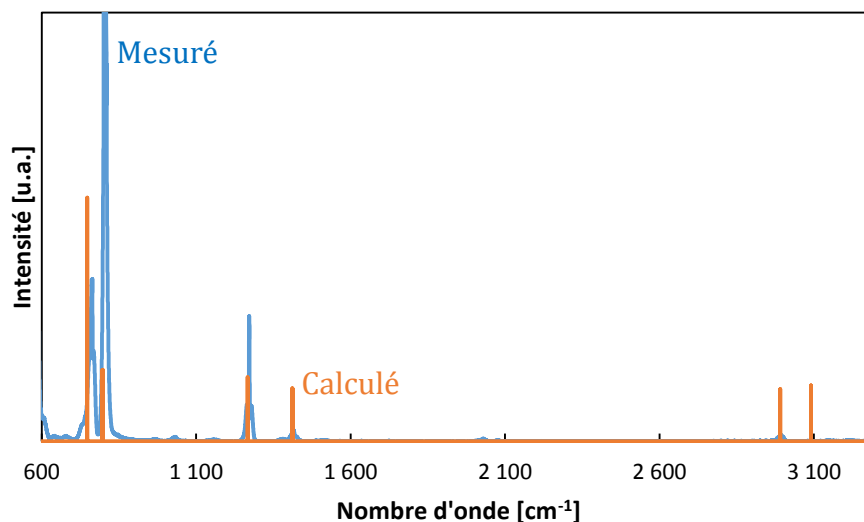


Figure 13.2 : Comparaison des spectres du méthyltrichlorosilane mesuré expérimentalement et issu de calculs ab initio (CR-CCL/cc-pVDZ//ROMP2/cc-pVDZ).

Les constantes rotationnelles ( $I_i$ ) et l'énergie du point zéro ( $E_{ZPE}$ ) sont également obtenues à partir du calcul hessien et permettent alors de déterminer l'enthalpie ( $H$ ) et l'entropie ( $S$ ) de la molécule à chaque température par application des équations ci-dessous.

$$H = \underbrace{\frac{5}{2}RT}_{H_{trans}} + \underbrace{\frac{3}{2}RT}_{H_{rot}} + \underbrace{R \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{hv_i}{2k_B} + \frac{hv_i}{k_B} \times \frac{1}{e^{\frac{hv_i}{k_B T}} - 1} \right)}_{H_{vib}} + \underbrace{0}_{H_{elec}} + H_{C.R.} \quad \text{Equation 7.2}$$

$$S = \underbrace{\left( R \left( \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V_m}{N_A} \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right) \right)}_{S_{trans}} + \underbrace{\left( R \left( \frac{3}{2} + \ln \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \right) \right) \right)}_{S_{rot}} + \underbrace{R \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{hv_i}{k_B T} \times \frac{1}{e^{\frac{hv_i}{k_B T}} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{hv_i}{k_B T}} \right) \right)}_{S_{vib}} + \underbrace{R \ln(g_0)}_{S_{elec}} \quad \text{Equation 8.2}$$

$H_{C.R.}$  désigne le facteur correctif de l'enthalpie en fonction de la référence énergétique choisie. Généralement, l'enthalpie est définie en fonction des énergies de formation à 298 K, calculées à partir des enthalpies d'atomisation de la molécule.  $G_0$  est la dégénérescence électronique de l'état fondamental de la fonction d'onde. Pour la plupart des molécules stables,  $g_0 = 1$  [31].

Dans le but de faciliter l'implantation de ces résultats au sein de la base de données de Cantera décrivant le modèle chimique, la dépendance en température de ces grandeurs thermodynamiques a été traduite sous la forme de polynômes NASA selon les équations données ci-dessous [32].

$$H(T) = RT \times \left( a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \right) \quad \text{Equation 9.2}$$

$$S(T) = R \times \left( a_1 \ln(T) + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \right) \quad \text{Equation 10.2}$$

$$C_p(T) = R \times \left( a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \right) \quad \text{Equation 11.2}$$

Les coefficients ( $a_1, \dots, a_7$ ) ont été évalués en approchant les valeurs de  $H$ ,  $S$  et  $C_p$  calculées vis-à-vis des expressions données ci-dessus par une méthode des moindres carrés.

Cette méthodologie a été appliquée pour l'ensemble des molécules prenant part aux réactions de décomposition des précurseurs. La Figure 14.2 présente les résultats obtenus pour le MTS en les comparant à ceux de la littérature. Les valeurs d'enthalpie, d'entropie et de capacité calorifique sont très proches de la littérature, validant ainsi l'ensemble de la démarche appliquée.

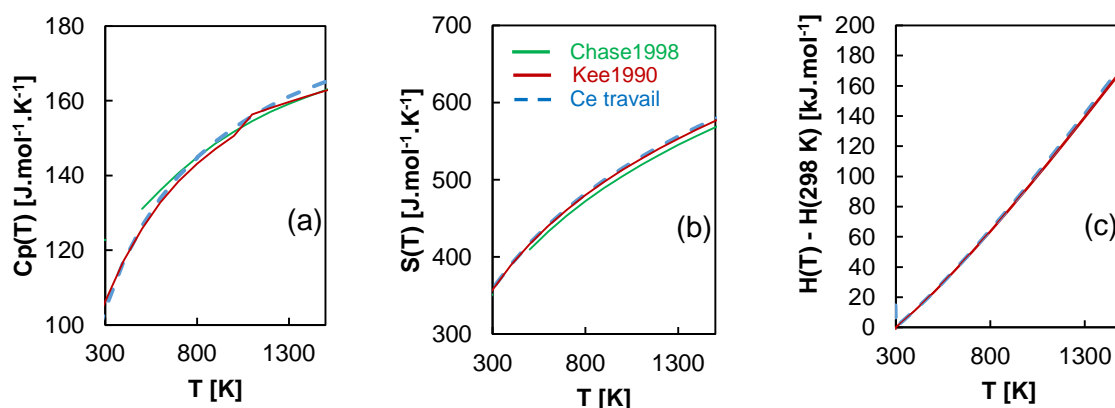


Figure 14.2 : Evolution de la capacité calorifique (a) ; de l'entropie (b) et de l'enthalpie (c) en fonction de la température pour le MTS [33,34].

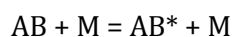
### 3. Calculs de constantes cinétiques

#### i. Dépendance en pression des différents types de réactions

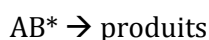
La démarche explicitée au paragraphe précédent a permis de déterminer les géométries et les énergies associées aux espèces mises en jeu lors des décompositions des deux précurseurs. L'objectif est maintenant de connaître la vitesse à laquelle les réactifs se transforment en produits.

Les réactions considérées pour la décomposition des précurseurs sont unimoléculaires. Dans ce cadre, le mécanisme de Lindemann-Christiansen prédit les étapes suivantes de décomposition :





Réaction 1.2



Réaction 2.2

M désigne une molécule susceptible d'apporter de l'énergie à la molécule AB ou AB\* par l'intermédiaire généralement d'un choc et rend compte de l'effet de la pression.

À haute pression, le nombre de collisions avec une particule M est élevé et la **Réaction 2.2**, ne faisant pas intervenir M, est alors limitante selon le processus donné ci-dessous. Dans ce cas, la pression n'est donc pas influente sur la constante de vitesse.

A l'inverse, à basse pression, la **Réaction 1.2** et sa réaction inverse deviennent limitantes et la constante de vitesse présente alors une dépendance linéaire vis-à-vis de la pression totale.

Entre ces deux domaines, il existe une région de transition où la dépendance en pression n'est plus linéaire. Cette zone est dite de « fall-off » [35].

## ii. Définition et identification de l'état de transition

Il existe plusieurs trajectoires permettant de passer des réactifs aux produits. Celle qui présente l'énergie la plus faible définit la coordonnée réactionnelle. La géométrie pour laquelle l'énergie au sein de cette trajectoire est la plus haute est alors appelée « état de transition (TS) ».

L'identification de l'état de transition permet le calcul de la constante cinétique. Une distinction doit alors être faite entre les types de réactions mises en jeu. Deux cas ont été rencontrés et sont représentés sous forme graphique en Figure 15.2 :

- (i) Les réactions unimoléculaires d'élimination au cours desquelles les fragments formés après rupture d'une liaison du réactif subissent un réarrangement moléculaire (état de transition dit « serré »),
- (ii) Les réactions unimoléculaires « dissociatives » où une liaison est rompue sans réarrangement des atomes dans le complexe activé (état de transition dit « lâche »).

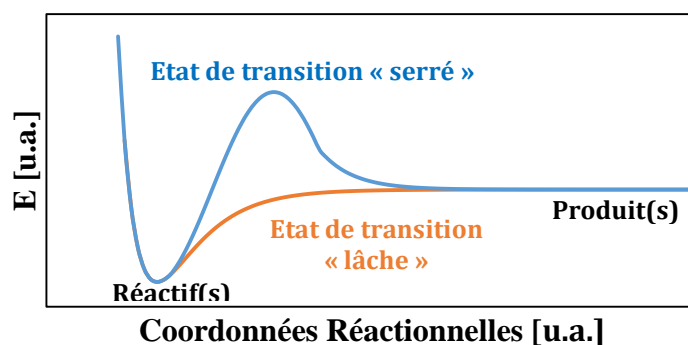


Figure 15.2 : Représentation graphique des différences d'évolution énergétique pour une réaction à état de transition « serré » et une réaction à état de transition « lâche ».

## iii. Calcul de l'état de transition

### a) Etat de transition « serré »

Dans le premier cas, l'identification de l'état de transition est effectuée en recherchant la géométrie le long du chemin réactionnel pour laquelle l'énergie de la molécule est la plus élevée.

Cette étape a été réalisée suivant la démarche donnée en Figure 16.2 utilisant les outils SADPOINT, HESSIAN et IRC de GAMESS. Le premier permet l'identification de la géométrie de l'état de transition, tandis que le dernier permet de calculer le chemin réactionnel dans le sens direct et dans le sens inverse de la réaction mettant en jeu l'état de transition précédemment calculé.

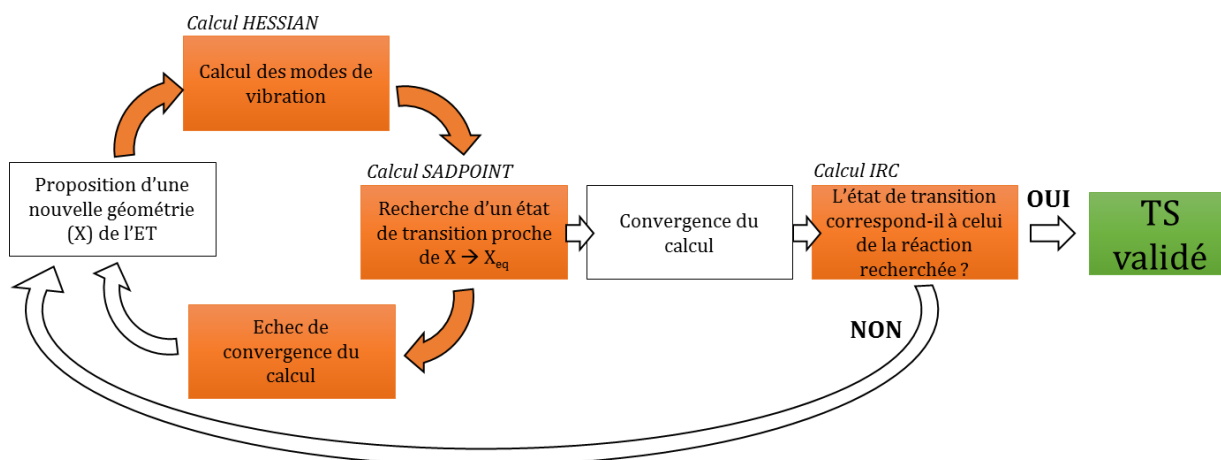


Figure 16.2 : Schéma de la démarche mise en œuvre pour l'identification d'un état de transition dit « serré » à partir de GAMESS

L'état de transition trouvé, la théorie RRKM est appliquée en vue de calculer la constante cinétique selon l'équation donnée ci-dessous :

$$k(E) = \frac{\int_0^{E-E_0} \rho^\ddagger(E_\ddagger) dE_\ddagger}{h\rho(E)} \quad \text{Equation 12.2}$$

Avec E : l'énergie des modes actifs dans la réaction, h : la constante de Planck,  $\rho^\ddagger(E_\ddagger)$  : la densité d'états pour l'état de transition et  $\rho(E)$  : la densité d'états de la molécule réactive. Ce calcul est réalisé par le logiciel Mesmer [22].

Cette démarche a permis l'obtention de la valeur de k(P,T) pour P ∈ [0,1 ; 100] kPa et T ∈ [500 ; 1500] K. Ces dernières ont été paramétrées selon des lois d'Arrhenius-Kooij valables à une pression fixée dont l'équation est donnée ci-dessous.

$$k(T) = A \times T^\beta e^{-E_a/RT} \quad \text{Equation 13.2}$$

### b) Etat de transition « lâche »

Dans le cas particulier où il n'y a pas de barrière d'activation le long de la coordonnée réactionnelle (cas ii.), le calcul de la constante cinétique se complique. Dans ce cas, l'état de transition est dit « lâche ». Sa position est alors déterminée par la constante réactionnelle qui minimise la constante de vitesse. L'approche microcanonique consiste alors à calculer k(E) pour chaque état le long de la coordonnée réactionnelle et identifier celle qui minimise k(E) pour une valeur de E donnée (équation 15.2). Pour  $E' \neq E$ , la position de l'état de transition peut varier.

$$\text{Min}_{C.R.} k(E) = k_{vrai}(E) \quad \text{Equation 14.2}$$

En outre, en fonction du niveau de théorie utilisé pour les calculs d'optimisation de géométrie, des erreurs peuvent apparaître et fausser l'identification de l'état de transition. Plusieurs méthodes

d'optimisation présentant des temps de calculs plus ou moins longs et des précisions variables peuvent être envisagées. Il convient donc de trouver la plus pertinente. Pour cela, il a été choisi de comparer l'énergie calculée avec chaque niveau de théorie à une distance  $d_{CR}$  suffisamment grande ( $d_{CR} = 6 \text{ \AA}$ ) telle que la courbe  $E=f(d_{CR})$  ait atteint une asymptote. La valeur d'énergie au niveau de cette asymptote doit idéalement être égale à la somme des énergies des produits, c'est-à-dire pour une configuration dans laquelle  $d_{CR}$  tend vers l'infini.

En appliquant cette démarche dans le cas de la **Réaction 3.2** de dissociation de MTS donnée ci-dessous, on constate que seule la méthode CR-CCL permet de vérifier l'égalité  $\lim_{d_{Si-C} \rightarrow \infty} E(d_{Si-C}) = E_{CH_3\cdot} + E_{SiCl_3\cdot}$  (Figure 17.2).

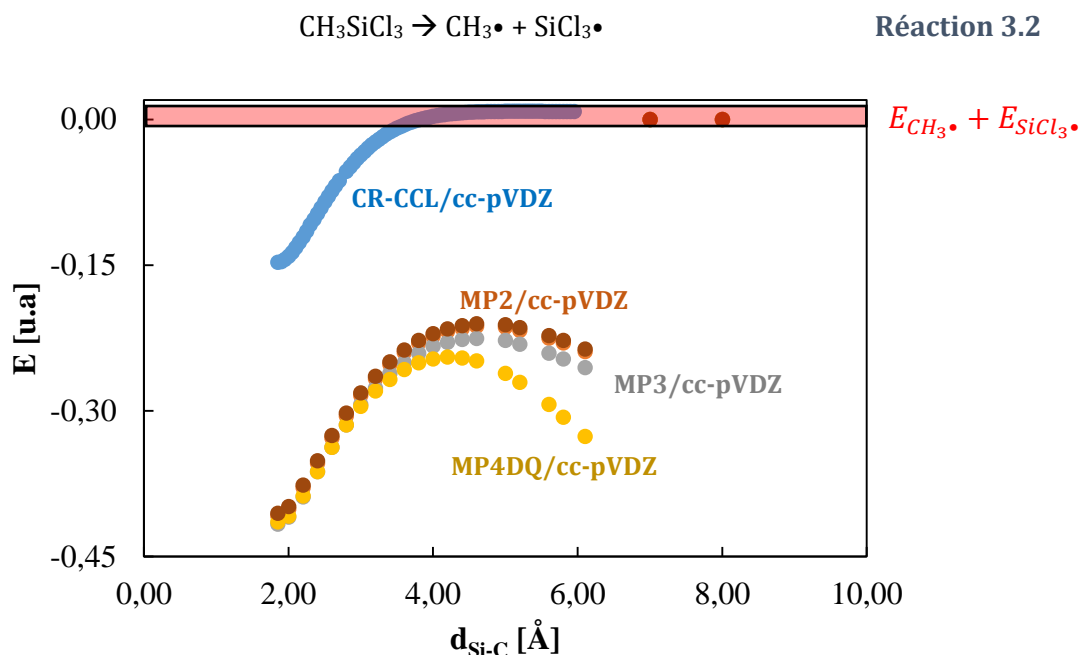


Figure 17.2 : Comparaison de l'évolution énergétique en fonction de la distance Si-C pour la réaction 3.2.

En effet, la méthode CR-CCL est décrite comme plus robuste pour l'étude des réactions de dissociation unimoléculaires [36].

À partir des informations thermodynamiques relatives à chaque géométrie le long de l'état de transition (calcul HESSIAN), la méthodologie employée par Osterheld et al. [37] a été appliquée pour le calcul de la constante cinétique en limite haute pression dans une approche microcanonique.

La démarche des auteurs tient compte des moments de torsion et des rotations internes de chaque fragment ( $CH_3\cdot$  et  $SiCl_3\cdot$ ), qui sont non négligeables pour cette réaction. Le logiciel Mesmer utilisé ne prend pas en considération ces éléments. Dans ce cadre, la constante cinétique haute pression ( $k_\infty$ ) a été calculée à partir de l'équation 16.2 tenant compte des fonctions de partition respectives de l'état de transition ( $Q^\ddagger$ ) et du réactif ( $Q$ ) et de l'enthalpie de la réaction ( $E_R$ ). Les rotations internes et les moments de torsion associés à VTS et MTS sont pris en compte dans le calcul des fonctions de partition données en équations 17.2, 18.2, 19.2, 20.2 et 21.2.

$$k_\infty = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger \sigma^\ddagger}{Q \sigma} e^{-E_R/k_B T} \quad \text{Equation 15.2}$$

$$Q = Q_{elec} Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} \quad \text{Equation 16.2}$$

$$Q_{trans} = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{5/2} \quad \text{Equation 17.2}$$

$$Q_{vib} = \prod_j \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\omega_j}{k_B T}}} \quad \text{Equation 18.2}$$

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \prod_i \left(\frac{8\pi^2 I_i k_B T}{h^2}\right)^{d_i/2} \quad \text{Equation 19.2}$$

$$Q_{elec} = g_0 \quad \text{Equation 20.2}$$

$\sigma$  désigne le facteur de symétrie de la molécule ou du fragment considéré tandis que  $d_i$  est le facteur de dégénérescence de la constante de rotation  $I_i$ .

Par application de cette démarche, la constante cinétique de MTS en limite haute pression a pu être calculée et comparée à celle fournie par Osterheld et al.. La Figure 18.2 présente les résultats. L'équation 16.2 permet, de plus, de facilement identifier le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation de l'expression sous forme de loi d'Arrhenius de la constante cinétique haute pression.

Un bon accord est obtenu entre la valeur de la littérature et celle calculée ici, validant ainsi la démarche.

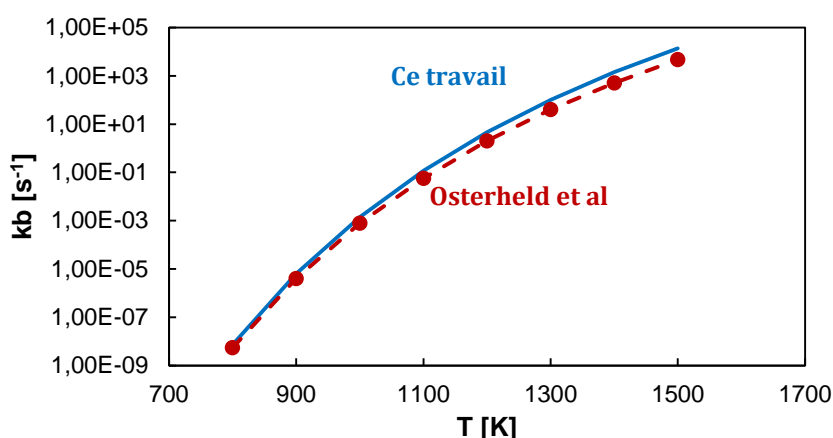


Figure 18.2 : Comparaison de la constante cinétique associée à la Réaction 3.2 obtenue à partir de la démarche présentée en C.3. et celle issue des travaux d'Osterheld et al.

Il est toutefois à noter que la dépendance en pression de la constante cinétique n'a pas pu être ici calculée. L'utilisation d'autres logiciels tels que Polyrate ou Unimol permettrait une prise en compte de ce paramètre.

#### 4. Evolution de la phase gazeuse

Les informations thermodynamiques et cinétiques obtenues à partir des méthodologies mentionnées ci-dessus sont implantées dans Cantera sous forme d'une base de données. Ce logiciel permet la manipulation de mécanismes avec un grand nombre de réactions et d'espèces pour l'évaluation des taux de production et de consommation de chaque composé. Il est ainsi possible d'accéder à la fois à :

- Des diagrammes de chemins réactionnels relatifs à un élément chimique et spécifiant les réactions donnant lieu à la production ou la consommation d'une espèce,

- La concentration d'une espèce à température, pression, composition du mélange initial et temps donnés.

Deux types de calculs ont été réalisés :

- Des calculs d'équilibre thermodynamique, basés sur la minimisation de l'énergie libre d'un mélange gazeux à une température, pression, et fractions molaires initiales fixées,
- Des calculs 0D pour lesquels seule la variable temps est modifiée à température, pression et composition du mélange initiale données,

## 5. Bilan sur les outils de modélisation utilisée

La démarche présentée ci-dessus fait donc le lien entre physique fondamentale à l'échelle de l'électron et les données macroscopiques de composition de la phase homogène dans un réacteur à parois chaudes. Plusieurs logiciels ont été utilisés successivement afin d'effectuer les calculs de cinétique et de thermodynamique après avoir validée leur pertinence à partir d'exemples issus de la littérature. La Figure 19.2 présente l'ensemble de la méthodologie utilisée et les liens entre les différentes étapes de calculs.

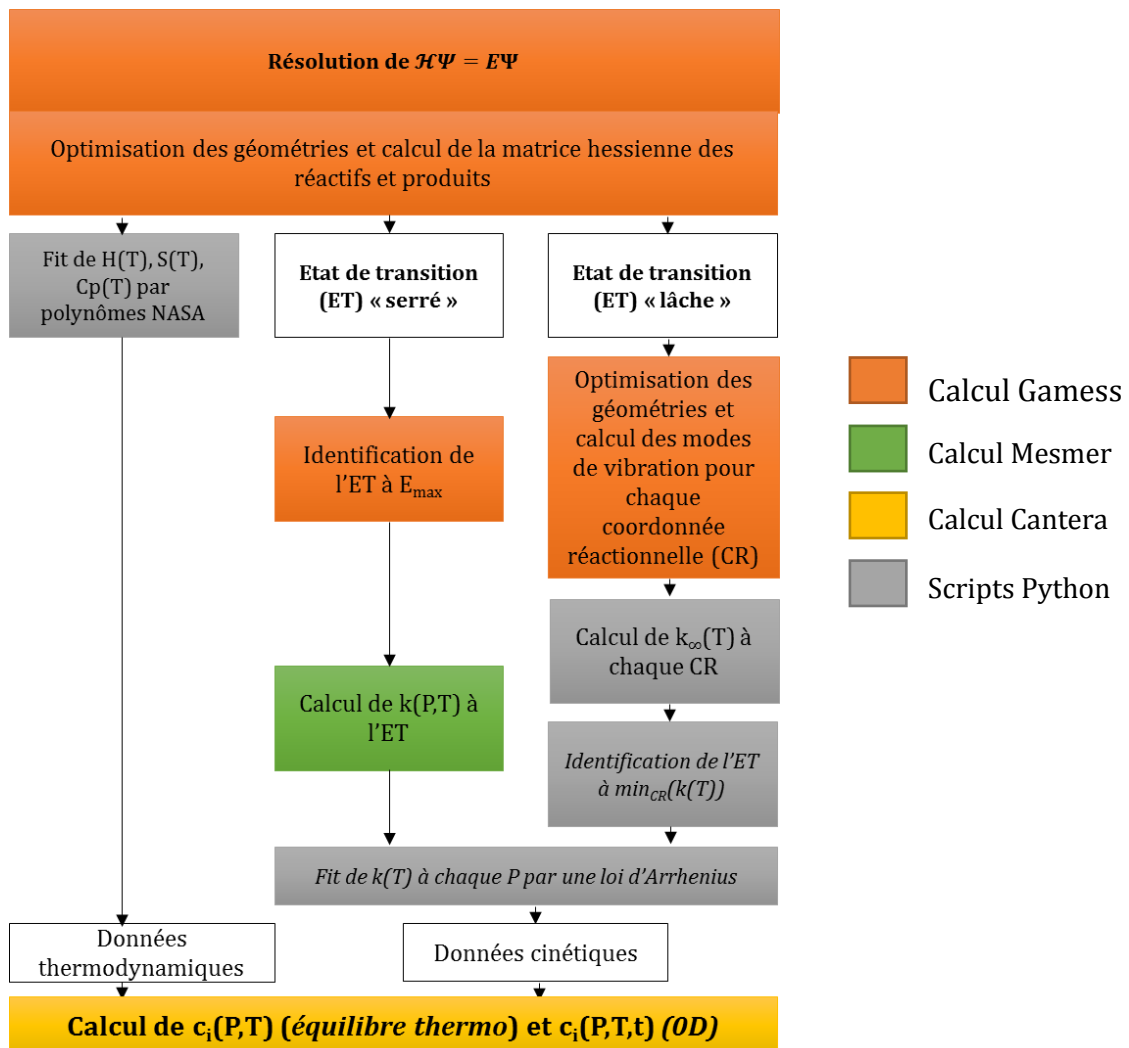


Figure 19.2 : Schéma de la méthodologie de calculs thermodynamiques et cinétiques.

## Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter le moyen d'élaboration multi-instrumenté utilisé pour la réalisation de dépôts par CVD. Cet outil permet de déterminer la cinétique hétérogène in situ ainsi que la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur. L'analyse des solides formés est effectuée à l'aide de techniques de caractérisation physicochimiques (EDS, WDS, Raman, ATR), structurales (MET, DRX) et morphologiques (MEB).

La modélisation permet, quant à elle, d'évaluer les espèces et les réactions chimiques mises en jeu pendant le procédé. Le manque d'informations dans la littérature sur ces données pour les précurseurs utilisés a été comblé par des calculs ab initio utilisant des logiciels de chimie quantique et statistique.

A partir de toutes ces données, l'objectif est d'évaluer l'influence des paramètres du procédé sur les différents régimes cinétiques, la nature du solide associé, les précurseurs effectifs de dépôt et leur aptitude à l'infiltration.

La démarche complète alliant les moyens de caractérisation et de calculs est résumée en Figure 20.2.

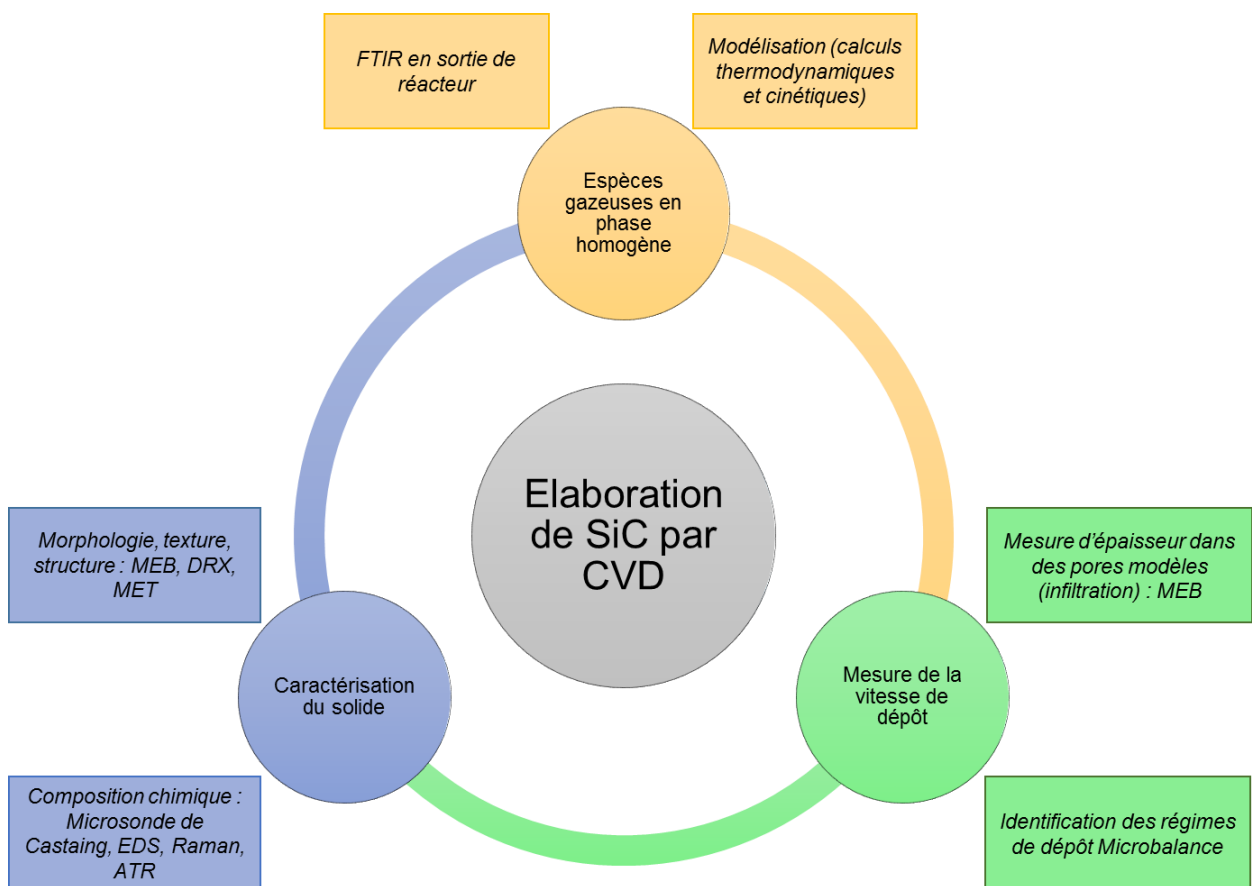


Figure 20.2 : Démarche complète utilisée pour chaque précurseur étudié dans ce travail.

## Références


- [1] N. Reuge, Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI, phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003765/document> (accessed April 11, 2018).
- [2] A.C. Jenkins, G.F. Chambers, Vapor Pressures of Silicon Compounds, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2367–2369. doi:10.1021/ie50539a043.
- [3] G. Laduye, CVD du carbure de silicium à partir du système  $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}/\text{C}_y\text{H}_z/\text{H}_2$  : étude expérimentale et modélisation, phdthesis, Université de Bordeaux, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01477657/document> (accessed December 12, 2017).
- [4] L.-E. Åmand, C.J. Tullin, *The Theory Behind FTIR analysis*, (n.d.) 15.
- [5] WebBook de Chimie NIST, (n.d.). <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed August 20, 2018).
- [6] A.B. Altabef, R. Escribano,  $\nu_6$  and  $\nu_8$  infrared bands and force field of disilane, *Vib. Spectrosc.* (1992) 9.
- [7] B. Albinsson, H. Teramae, H.S. Plitt, L.M. Goss, H. Schmidbaur, J. Michl, Matrix-Isolation IR and UV Spectra of  $\text{Si}_3\text{H}_8$  and  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ : Isomers and Conformers of Oligosilanes, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8681–8691. doi:10.1021/jp9537318.
- [8] V. Hopfe, H. Mosebach, M. Erhard, M. Meyer, In-situ FTIR emission spectroscopy in a technological environment: chemical vapour infiltration (CVI) of SiC composites, *Journal of Molecular Structure.* 347 (1995) 331–342. doi:10.1016/0022-2860(95)08555-A.
- [9] G. Abraham, Etude et développement d'une méthode d'analyse par spectroscopie infrarouge appliquée à la pyrolyse d'hydrocarbures en conditions supercritiques et transitoires, Orléans, 2009. <http://www.theses.fr/2009ORLE2056> (accessed August 21, 2018).
- [10] B. Cossou, Elaboration par CVI/CVD et caractérisation de dépôts dans le système Si-N(-O), Université de Bordeaux, 2018.
- [11] G. Chollon, R. Naslain, C. Prentice, R. Shatwell, P. May, High temperature properties of SiC and diamond CVD-monofilaments, *Journal of the European Ceramic Society.* 25 (2005) 1929–1942. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.013.
- [12] S. Nakashima, Y. Nakatake, Y. Ishida, T. Talkahashi, H. Okumura, Detection of defects in SiC crystalline films by Raman scattering, *Physica B Condensed Matter.* 308 (2001) 684–686. doi:10.1016/S0921-4526(01)00795-5.
- [13] G. Chollon, J.M. Vallerot, D. Helary, S. Jouannigot, Structural and textural changes of CVD-SiC to indentation, high temperature creep and irradiation, *Journal of the European Ceramic Society.* 27 (2007) 1503–1511. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.038.
- [14] G. Chollon, Structural and textural analyses of SiC-based and carbon CVD coatings by Raman Microspectroscopy, *Thin Solid Films.* 516 (2007) 388–396. doi:10.1016/j.tsf.2007.06.098.
- [15] Y. Ward, R.J. Young, R.A. Shatwell, A microstructural study of silicon carbide fibres through the use of Raman microscopy, (n.d.) 12.
- [16] R. Castaing, Le microanalyseur à sonde électronique, *Revue de Métallurgie.* 50 (1953) 624–628. doi:10.1051/metal/195350090624.
- [17] Yashpal, V. Sharma, B.V.M. Kumar, Issues in Determining Size of Nano-crystalline Ceramic Particles by X-ray Diffraction, *Materials Today: Proceedings.* 2 (2015) 3534–3538. doi:10.1016/j.matpr.2015.07.330.
- [18] T. Ungár, The Meaning of Size Obtained from Broadened X-ray Diffraction Peaks, *Advanced Engineering Materials.* 5 (2003) 323–329. doi:10.1002/adem.200310086.
- [19] K. Norinaga, O. Deutschmann, Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons, *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 46 (2007) 3547–3557. doi:10.1021/ie061207p.

- [20] C. Cavallotti, F. Rossi, S. Ravasio, M. Masi, A Kinetic Analysis of the Growth and Doping Kinetics of the SiC Chemical Vapor Deposition Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 9076–9087. doi:10.1021/ie403907w.
- [21] D. Moscatelli, M. Dossi, R. Fiorucci, M. Masi, A Density Functional Theory Study of Chlorosilanes Polymerization in Silicon, n.d.
- [22] S. de Persis, Cinétique chimique en phase homogène appliquée au dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse : évaluation des données, interprétation et réduction des systèmes complexes, Perpignan, 2001. <http://www.theses.fr/2001PERP0441> (accessed December 12, 2017).
- [23] M.E. Coltrin, R.J. Kee, G.H. Evans, A Mathematical Model of the Fluid Mechanics and Gas-Phase Chemistry in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 819–829. doi:10.1149/1.2096750.
- [24] M.E. Coltrin, W.G. Breiland, P. Ho, Gas-Phase Silicon Atom Densities in the Chemical Vapor Deposition of Silicon from Silane, *MRS Online Proceedings Library Archive.* 334 (1993). doi:10.1557/PROC-334-3.
- [25] B.A. Sawrey, H.E. O'Neal, M.A. Ring, D. Coffey, The gas-phase decomposition of methylsilane. Part III. Kinetics, *International Journal of Chemical Kinetics.* 16 (n.d.) 31–39. doi:10.1002/kin.550160106.
- [26] M.S. Gordon, T.N. Truong, Potential primary pyrolysis processes of methylsilane, *Chemical Physics Letters.* 142 (1987) 110–114. doi:10.1016/0009-2614(87)87261-5.
- [27] I.M. Davidson, M.A. Ring, Primary processes in the low-pressure pyrolysis of methylsilane, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* 76 (1980) 1520–1525.
- [28] C. Raffy, E. Blanquet, M. Pons, C. Bernard, C.F. Melius, M.D. Allendorf, Contribution to the modeling of CVD silicon carbide growth, *Le Journal de Physique IV.* 09 (1999) Pr8-205-Pr8-212. doi:10.1051/jp4:1999825.
- [29] P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, OUP Oxford, 2011.
- [30] G. Reinisch, Etudes théorique et expérimentale du dépôt CVD de carbures, Bordeaux 1, 2010. <http://www.theses.fr/2010BOR14038> (accessed August 21, 2018).
- [31] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2. ed., repr, Wiley, Chichester, 2009.
- [32] J. McBride, S. Gordon, M.A. Reno, Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species, *NASA Technical Memorandum* 4513. (1993) 94.
- [33] M.W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* 9. (1998) 1–1951.
- [34] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, *The Chemkin Thermodynamic Data Base*, Sandia National Labs., Livermore, CA (USA), 1990. <https://www.osti.gov/biblio/7073290-chemkin-thermodynamic-data-base> (accessed August 22, 2018).
- [35] S. de Persis, A. Dollet, F. Teyssandier, Pressure Dependence of Gas-Phase Reaction Rates, *Journal of Chemical Education.* 81 (2004) 832. doi:10.1021/ed081p832.
- [36] Y. Ge, M.S. Gordon, P. Piecuch, Breaking bonds with the left eigenstate completely renormalized coupled-cluster method, *J Chem Phys.* 127 (2007) 174106. doi:10.1063/1.2778419.
- [37] T.H. Osterheld, M.D. Allendorf, C.F. Melius, Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculations, 1993. doi:10.2172/10172713.



## Annexe 1.2 : Fiches de sécurité du méthylsilane et du vinyltrichlorosilane

- Méthylsilane (CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>)

	<b>FICHE DE DONNEES DE SECURITE</b>	Page : 1
		Edition révisée n° : 0
		Date de révision : 26 / 9 / 2011
<b>Méthylsilane</b>		<b>084ALFI</b>



2.1 : gaz inflammable.

**Danger**



### SECTION 1. Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

#### 1.1. Identification du produit

Nom commercial : Méthylsilane  
 N° FDS : 084ALFI  
 Description chimique : Méthylsilane  
 No CAS : 000992-94-9  
 No CE : 213-598-5  
 No Index : ---  
 N° d'enregistrement : Date limite d'enregistrement non dépassée  
 Formule chimique : CH<sub>3</sub>Si

#### 1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations pertinentes identifiées : Industriel et professionnel. Faire une analyse des risques avant utilisation.  
 Gaz de test ou d'étalonnage Utilisation en laboratoire Réaction chimique/synthèse  
 Contacter le fournisseur pour plus d'information sur l'utilisation

#### 1.3. Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

Identification de la société : Air Liquide France Industrie  
 110 Esplanade du Général De Gaulle  
 Coeur Défense, tour A (36ème étage)  
 92831 Paris la Défense Cedex FRANCE  
 Tel. : +33 1 63 59 75 55  
 Adresse e-mail (personne compétente) : Fds.GIS@airliquide.com

#### 1.4. Numéro d'appel d'urgence

Numéro d'appel d'urgence : +33 1 45 42 59 59

### SECTION 2. Identification des dangers

#### 2.1. Classification de la substance ou du mélange

Classe de Risques et Code de catégorie - Règlement CE 1272/2008 (CLP)

• Dangers physiques : Gaz inflammables - Catégorie 1 - Danger - (CLP : Flam. Gas 1) - H220  
 Gaz sous pression - Gaz liquéfiés - Attention - (CLP : Press. Gas) - H280


Classification CE 67/548 ou CE 1999/45

: F+; R12

Non inclus dans l'Annexe VI.

#### 2.2. Éléments d'étiquetage

Règlement d'Étiquetage CE 1272/2008 (CLP)

	<b>FICHE DE DONNEES DE SECURITE</b>	Page : 2
		Edition révisée n° : 0
		Date de révision : 26 / 9 / 2011
		Rév. précéd. : 0 / 0 / 0
<b>Méthylsilane</b>		<b>084ALFI</b>

**SECTION 2. Identification des dangers (suite)**

• Pictogrammes de danger



- Code de pictogrammes de danger : GHS02 - GHS04
- Mention d'avertissement : Danger
- Mention de danger : H220 - Gaz extrêmement inflammable.  
H280 - Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur.
- Conseils de prudence :
  - Prévention : P210 - Tenir à l'écart de la chaleur, des étincelles, des flammes nues ou des surfaces chaudes. – Ne pas fumer.
  - Intervention : P377 - Fuite de gaz inflammable: Ne pas éteindre si la fuite ne peut pas être arrêtée sans danger.  
P381 - Éliminer toutes les sources d'ignition si cela est faisable sans danger.
  - Stockage : P403 - Stocker dans un endroit bien ventilé.

Étiquetage CE 67/548 ou CE 1999/45

• Symbole(s)



- Phrase(s) R : F+ : Extrêmement inflammable.  
R12 : Extrêmement inflammable.
- Phrase(s) S : S9 : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.  
S16 : Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.  
S33 : Eviter l'accumulation de charges électrostatiques.

**2.3. Autres dangers**

: Le contact avec le liquide peut causer des brûlures et des gelures par le froid.

**SECTION 3. Composition/informations sur les composants**

**3.1. 3.1 Substance / 3.2 Mélanges**

SUBST Substance.

Nom de la substance	Contenance	No CAS	No CE	No Index	No. Enregistrement	Classification
Méthylsilane	: 100 %	992-94-9	213-599-5	—	* 2	F+; R12 Flam. Gas 1 (H220) Press. Gas (H280)

Ne contient pas d'autres composants ni impuretés qui pourraient modifier la classification du produit.

\* 1: Listé dans l'Annexe IV/V de REACH, exempté d'enregistrement

\* 2: Date limite d'enregistrement non dépassée

\* 3: Enregistrement non requis : Substance produite ou importée < 1 T / an

Voir le texte complet des Phrases-R au chapitre 16. Voir au chapitre 16 le texte complet des mentions-H

- Vinyltrichlorosilane (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>)

## SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

### FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006  
Version 5.2 Date de révision 25.11.2014  
Date d'impression 05.11.2015

#### SECTION 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

##### 1.1 Identificateurs de produit

Nom du produit : Trichloro(vinyl)silane

Code Produit : 104876  
Marque : Aldrich  
No REACH : Pas de numéro d'enregistrement disponible pour cette substance car cette substance ou ses usages sont exempts d'enregistrement, le tonnage annuel ne nécessite pas d'enregistrement ou bien l'enregistrement est prévu pour une date ultérieure

No.-CAS : 75-94-5

##### 1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations identifiées : Substances chimiques de laboratoire, Fabrication de substances

##### 1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

Société : Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l  
L'Isle D'Abeau Chesnes  
F-38297 ST. QUENTIN FALLAVIER

Téléphone : +33 (0)4 74 82 28 40  
Fax : +33 (0)4 74 95 68 08  
Adresse e-mail : eurtechserv@sial.com

##### 1.4 Numéro d'appel d'urgence

Numéro d'Appel d'Urgence : I.N.R.S.:+33 (0)1 45 42 59 59

#### SECTION 2: Identification des dangers

##### 2.1 Classification de la substance ou du mélange

Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008

Liquides inflammables (Catégorie 2), H225  
Toxicité aiguë, Dermale (Catégorie 3), H311  
Toxicité aiguë, Oral(e) (Catégorie 4), H302  
Toxicité aiguë, Inhalation (Catégorie 3), H331  
Corrosion cutanée (Catégorie 1A), H314

Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.

Classification conformément aux Directives UE 67/548/CEE ou 1999/45/CE

F, C Facilement inflammable, R11, R14, R20/21/22, R35, R37  
Corrosif

Pour le texte complet des Phrases-R mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.

##### 2.2 Éléments d'étiquetage

Étiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008

Pictogramme



Mention d'avertissement : Danger

Mention de danger	
H225	Liquide et vapeurs très inflammables.
H302	Nocif en cas d'ingestion.
H311 + H331	Toxique par contact cutané ou par inhalation.
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
Conseils de prudence	
P210	Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer.
P261	Éviter de respirer les vapeurs.
P280	Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.
P305 + P351 + P338	EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
P310	Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.
Information supplémentaire sur les dangers (UE)	
EUH014	Réagit violemment au contact de l'eau.
EUH071	Corrosif pour les voies respiratoires.

### 2.3 Autres dangers

Une substance/préparation ne contient aucun ingrédient considéré comme persistant, bio-accumulable et toxique (PBT), ou très persistant et très bio-accumulable (vPvB) à des niveaux de 0,1% ou plus.

## SECTION 3: Composition/informations sur les composants

### 3.1 Substances

Synonymes : (Trichlorosilyl)ethylene  
Vinyltrichlorosilane

Formule : C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>Si  
Poids moléculaire : 161,49 g/mol  
No.-CAS : 75-94-5  
No.-CE : 200-917-8

#### Composants dangereux selon Règlement (EC) No 1272/2008

Composant	Classification	Concentration
<b>Trichloro(vinyl)silane</b>		
No.-CAS : 75-94-5 No.-CE : 200-917-8	Flam. Liq. 2; Acute Tox. 4; Acute Tox. 3; Skin Corr. 1A; H225, H302, H311 + H331, H314, EUH014, EUH071	<= 100 %

#### Composants dangereux selon Directive 1999/45/EC

Composant	Classification	Concentration
<b>Trichloro(vinyl)silane</b>		
No.-CAS : 75-94-5 No.-CE : 200-917-8	F, C, R11 - R14 - R20/21/22 - R35 - R37	<= 100 %



# Chapitre 3 : Etude expérimentale de la CVD du vinyltrichlorosilane (VTS)

## Table des matières

Introduction .....	83
A. Vitesse de dépôt et analyse du solide.....	84
1. Influence de la température.....	84
i. Vitesse de dépôt .....	84
ii. Composition chimique du solide.....	85
iii. Texture et structure du dépôt.....	87
2. Influence du débit total.....	88
i. Identification des régimes limitants .....	88
ii. Augmentation du temps de séjour .....	90
3. Influence de la pression .....	91
i. Vitesse de dépôt .....	91
ii. Nature du solide formé.....	93
iii. Microstructure et structure .....	93
iv. Hystérésis de la vitesse de dépôt et de la composition chimique.....	94
4. Influence de la composition du mélange initial.....	95
i. Ordres partiels en réactifs et gaz diluant.....	95
ii. Ordres partiels des produits de la réaction .....	98
B. Analyse de la phase homogène.....	102
1. Influence de la température.....	102
2. Influence du débit total.....	106
3. Influence de la pression .....	109
4. Influence de la dilution.....	113
C. Bilan et discussion .....	115
1. Régime RCC1 .....	115
2. Transition carbone/carbure de silicium et hystérésis.....	117
3. Régimes cinétiques .....	120
4. Proposition d'un mécanisme de décomposition de VTS .....	122
Conclusion.....	123
Références.....	125
Annexe 1.3 : Influence de la pression sur la phase homogène en sortie de réacteur (IRTF).....	128
Annexe 2.3 : Influence de la température sur la phase homogène en sortie de réacteur (IRTF)	129

Annexe 3.3 : Influence du rapport S/V.....	130
Annexe 4.3 : Influence de $P_{\text{SiHCl}_3,\text{ini}}$ sur la phase homogène en sortie de réacteur (IRTF).....	131
Annexe 5.3 : Influence du débit total sur la phase homogène en sortie de réacteur (IRTF) en RCC2 <sub>bis</sub> .....	132

## Introduction

Ce chapitre se focalise sur l'analyse de la chimie hétérogène et homogène intervenant dans le procédé CVD à partir du vinyltrichlorosilane (VTS). Ce précurseur n'a jamais été étudié en tant que précurseur de SiC en CVD.

Dans un premier temps, l'influence de la température sur la vitesse de dépôt et la nature du solide formé est présentée. Cette analyse permet notamment l'identification de régimes limités par la cinétique réactionnelle ou par le transfert de matière. Ces travaux s'appuient sur les évolutions de vitesse de dépôt observées lors de l'augmentation du débit total. En plus de la composition chimique, la structure et la texture du dépôt dans ces régimes ont également été caractérisées. Les rôles de la pression totale et des pressions partielles en réactifs et produits sont ensuite étudiés afin de comprendre leurs effets sur la cinétique hétérogène et le solide formé.

Une seconde partie s'intéresse à l'analyse de la phase gazeuse en sortie de réacteur et à son évolution dans les conditions présentées dans la partie précédente. Cette étude vise à comprendre l'importance de chacune des espèces dans le processus de dépôt et à proposer un lien entre leur formation ou leur consommation et la nature du solide. La corrélation entre ces différentes approches permet d'associer chaque régime de vitesse de dépôt à des évolutions de phase homogène bien précises et ainsi de proposer un scénario pour le processus réactionnel.



## A. Vitesse de dépôt et analyse du solide

### 1. Influence de la température

#### i. Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt a été mesurée en fonction de la température en utilisant des conditions proches de celles utilisées pour le système méthyltrichlorosilane – dihydrogène (MTS-H<sub>2</sub>) [1]. Le Tableau 1.3 donne les valeurs des paramètres expérimentaux testés.

Système	T [°C]	P [kPa]	(H <sub>2</sub> /VTS)	Q <sub>tot</sub> [sccm]
VTS/H <sub>2</sub>	600 - 1150	2	13	150

Tableau 1.3 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la température sur la CVD à partir de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>.

La Figure 1.3 présente les résultats obtenus sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius. Plusieurs régimes peuvent être distingués :

- Entre 925 et 975 °C, la vitesse de dépôt est faible ( $R \in [0,2 ; 0,6] \mu\text{m.h}^{-1}$ ) et dépend fortement de la température. Elle est très probablement limitée par les cinétiques hétérogènes. La pente de la droite donne une énergie d'activation apparente de l'ordre de 250 kJ.mol<sup>-1</sup>.
- Entre 975 et 1000 °C, il y a une forte augmentation de la vitesse de 0,6 à 8  $\mu\text{m.h}^{-1}$ . Seules deux vitesses de dépôts ont été mesurées à chaque extrémité du domaine. Il peut s'agir d'un régime cinétique ayant un intervalle de température faible ou bien d'un domaine de transition entre deux régimes,
- De 1000 à 1150 °C, l'énergie d'activation apparente diminue progressivement de 200 à 30 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette évolution peut être liée à des changements de mécanismes chimiques et à l'apparition d'une limitation par les transferts de masse dans le processus de dépôt [2].

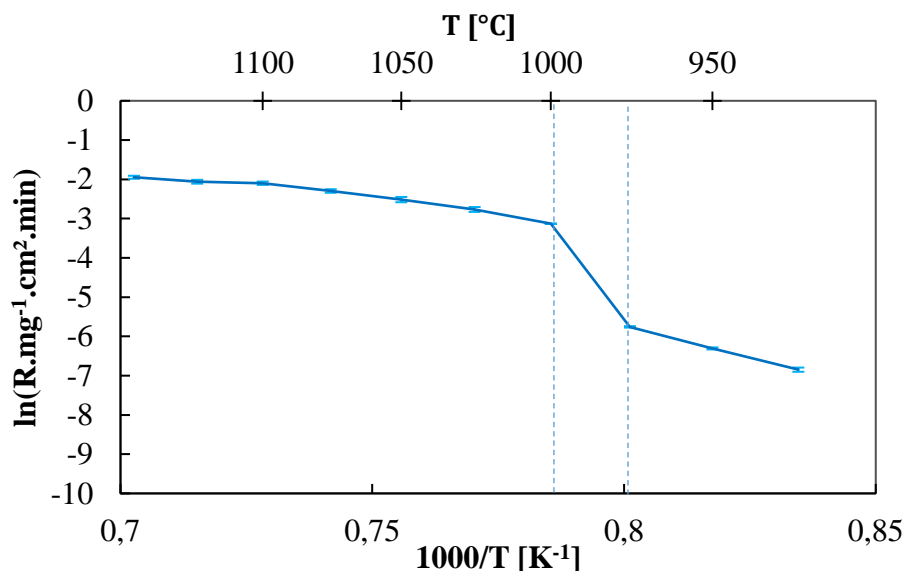


Figure 1.3 : Courbe d'Arrhenius obtenue selon les conditions du Tableau 1.3.

## ii. Composition chimique du solide

Un examen de la nature des phases du dépôt a été réalisé par analyse des spectres Raman enregistrés dans l'épaisseur du solide obtenu après avoir parcouru les différentes conditions du Tableau 1.3 (Figure 2.3).

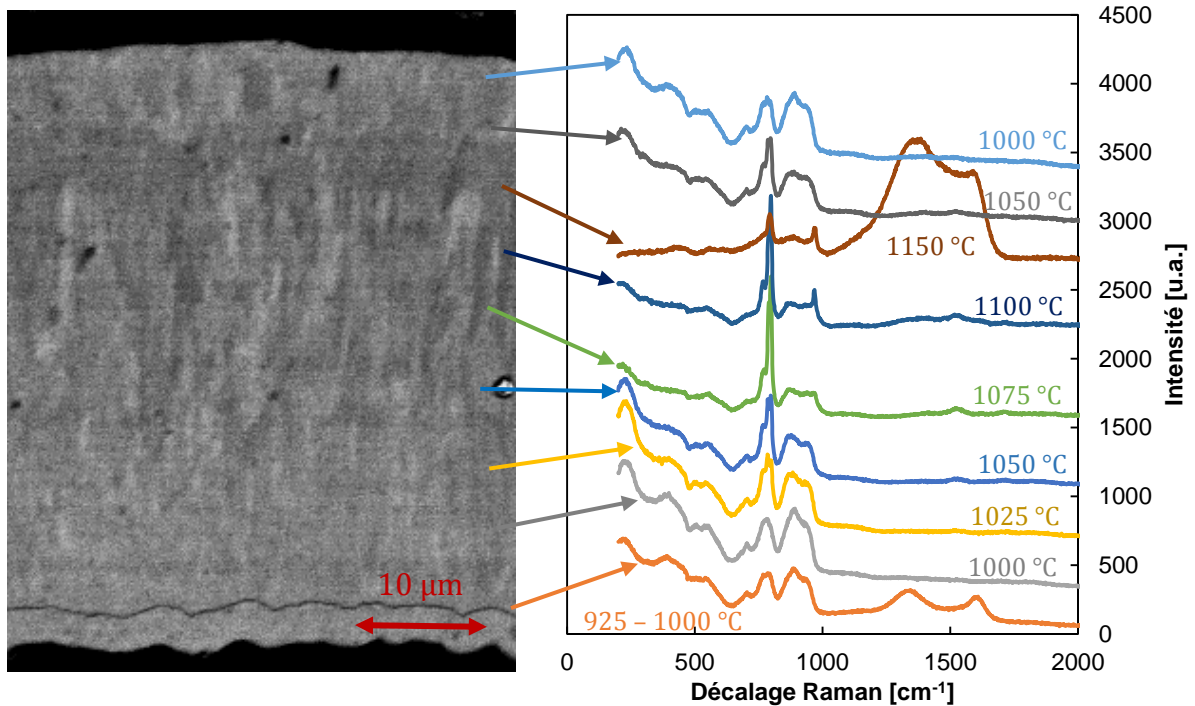


Figure 2.3 : Cliché MEB du dépôt réalisé dans les conditions du Tableau 1.3 par détection des électrons rétrodiffusés (à gauche) ; Spectres Raman des différentes couches associées (à droite).

Les premiers dépôts, entre 925 et 975 °C, sont réalisés au-dessus d'une couche de SiC de référence. Ils présentent une épaisseur trop faible (de par la vitesse de dépôt inférieure à  $1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  et des durées de dépôt réduites) pour permettre une identification fiable des phases par spectrométrie Raman. Sur le cliché MEB de la Figure 2.3, ces dépôts apparaissent sous la forme d'une fine couche sombre séparant le dépôt réalisé dans la condition de référence, de ceux effectués à  $T > 1000 \text{ °C}$ . Cette couche ne semble pas provenir d'un phénomène transitoire lors de l'injection des gaz dans le four, tels que ceux caractérisés par Placide [3]. En effet, ces couches ne sont pas observées entre les différents dépôts formés à plus hautes températures. Elles ne sont pas non plus affectées par une modification de la procédure d'introduction du précurseur (envoi de VTS avant celui de  $\text{H}_2$  en début d'expérience ou inversement).

À  $T > 1000 \text{ °C}$ , les vitesses de dépôt plus fortes facilitent la formation de couches épaisses, qui ont alors pu être caractérisées par spectrométrie Raman (Figure 2.3). Ces dernières sont principalement composées de carbure de silicium pur. La seule exception est le dépôt réalisé à  $1150 \text{ °C}$ , présentant un excès de carbone libre, visible par l'apparition des bandes D et G du graphite situées entre  $1380$  et  $1580 \text{ cm}^{-1}$ .

La caractérisation de la composition chimique des couches générées à  $T < 1000 \text{ °C}$  a été effectuée à partir d'un dépôt monocouche formé sur substrat plan à  $950 \text{ °C}$  après 9h d'élaboration, en conservant les autres paramètres procédé fixés. Le spectre Raman issu de ce dernier en Figure 3.3 montre la présence des pics de carbone libre  $\text{sp}^2$  présentant des bandes plus larges que celles observées pour le graphite du substrat.

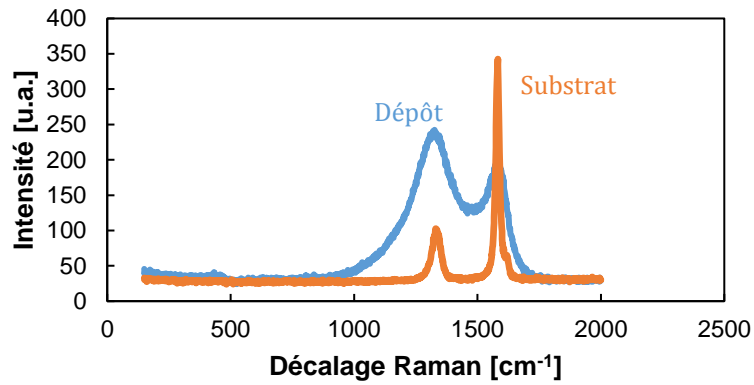


Figure 3.3 : Spectre Raman d'un dépôt réalisé à partir de VTS-H<sub>2</sub> pour  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$ ,  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa ;  $T = 950$  °C ; et comparaison avec celui enregistré pour le substrat.

Ce dépôt a également été caractérisé par Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS) couplé à un Microscope Electronique en Transmission (MET). Cette analyse montre la présence d'environ 5%<sub>at</sub> de silicium, 3%<sub>at</sub> d'oxygène (qui peut au moins en partie provenir d'une contamination de l'échantillon à l'air) et de 0,8%<sub>at</sub> de chlore. Le dépôt est de structure analogue à celle d'un pyrocarbone très désorganisé (Figure 4.3). Ce revêtement d'épaisseur homogène peut expliquer la présence de la couche plus sombre sur le cliché MEB de la Figure 2.3 séparant le dépôt de référence des dépôts réalisés à  $T \geq 1000$  °C.

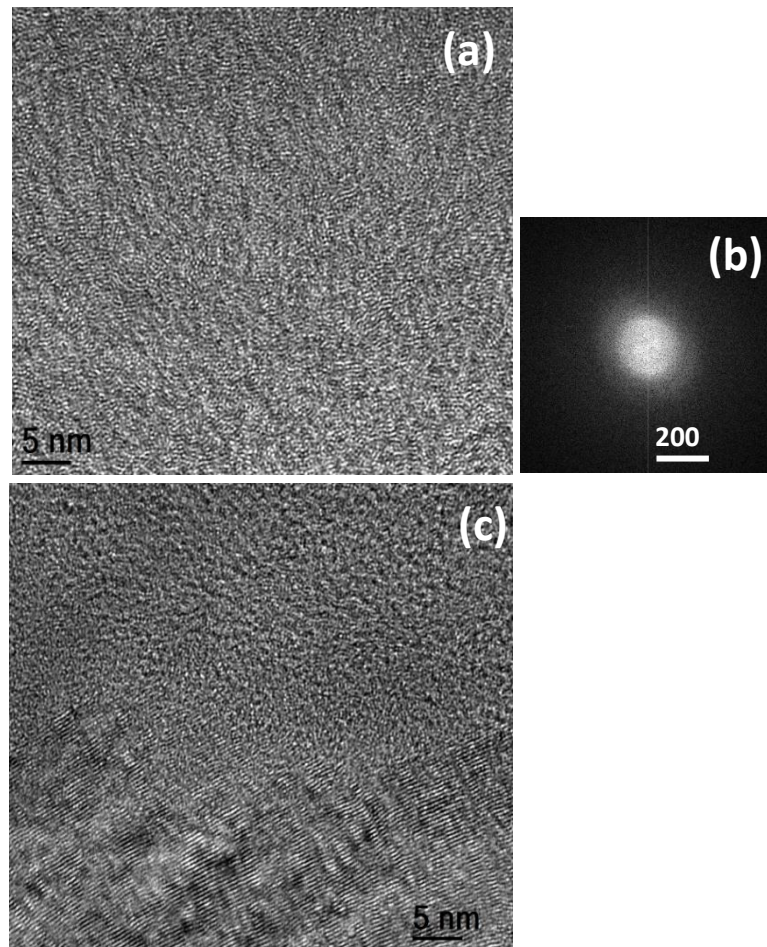


Figure 4.3 : Observations MET du dépôt réalisé en surface de substrat à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$ ,  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2,0$  kPa ;  $T = 950$  °C. (a) et (c) : Cliché en haute résolution à cœur et à l'interface du dépôt et du substrat; (b) : Transformée de Fourier de l'image

### iii. Texture et structure du dépôt

La caractérisation de la structure et de la texture de SiC formé dans les différents domaines cinétiques a été effectuée à partir de dépôts monocouches homogènes réalisés à différentes températures.

Pour le dépôt effectué à 950 °C, le carbone pyrolytique déposé en surface est très peu organisé. Cela se traduit notamment sur la Figure 4.3.(a) par des franges de carbone tortueuses et sans orientation préférentielle, contrairement à celles du graphite du substrat (Figure 4.3.(c)) et par une transformée de Fourier de l'image du dépôt (Figure 4.3.(b)) caractéristique d'une structure isotrope. Cette structure désorganisée du carbone est cohérente avec les larges bandes D et G des spectres Raman de la Figure 3.3. La présence de chlore et de silicium en faibles quantités, entravent l'organisation des plans de carbone, et peut expliquer cette microstructure.

Des observations TEM ont également été effectuées pour un dépôt réalisé à 1100 °C en surface du substrat. Les clichés obtenus, présentés en Figure 5.3, mettent en évidence la présence de grains colonnaires orientés dans la direction de croissance du dépôt et selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  de la maille élémentaire de  $\text{SiC}_\beta$  (Figure 5.3.(a)). La largeur de ces colonnes est comprise entre 100 et 250 nm et de nombreuses fautes d'empilement réparties aléatoirement sont mises en évidence dans la longueur. La densité de ces fautes a été évaluée en calculant les changements de contraste sur la Figure 5.3.(b) le long de la direction de croissance. Elle est estimée égale à  $0,13 \pm 0,02$  fautes.Å<sup>-1</sup>. Ce désordre d'empilement des plans denses de la structure SiC empêche la formation de domaines de SiC cubique de taille nanométrique. Cette structure est alors qualifiée de polytype désordonné unidimensionnel (Figure 5.3.(b)) [4]. Cela se traduit, sur le diagramme de Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS) de la Figure 5.3.(c), par la présence de lignes continues parallèles à la direction de croissance passant au niveau des taches (220) de SiC [5].

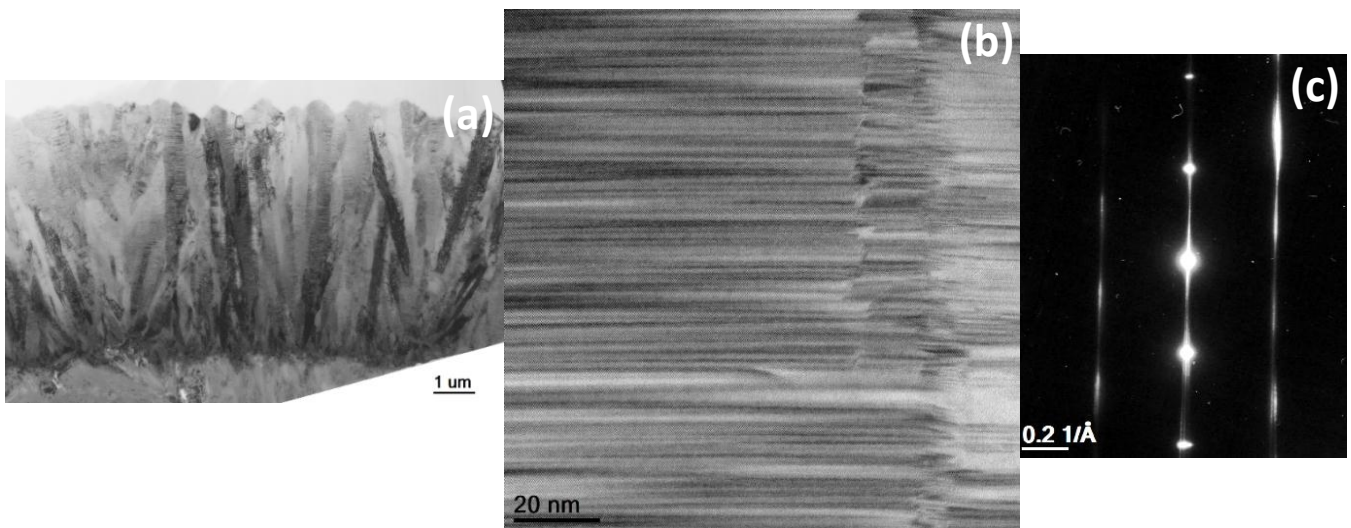


Figure 5.3 : Observations MET du dépôt réalisé en surface du substrat à  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{mi}} = 13$ ,  $Q_{\text{tot}} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa ;  $T = 1100$  °C. (a) : Fond clair du dépôt en surface. (b) : Cliché en haute résolution du dépôt en surface. (c) Diagramme DEAS associé à (b).

Ces caractéristiques sont très similaires à celles observées sur des dépôts réalisés à partir de  $\text{MTS}/\text{H}_2$  [3,4,6].

Le cliché MEB présenté en Figure 2.3 montre une augmentation de la taille des colonnes de  $\text{SiC}_\beta$  lors de l'accroissement de la température de 1000 à 1100 °C. Cette observation est à relier notamment à un affinement du pic TO sur les spectres Raman. Cette tendance s'inverse à 1150 °C, où le carbone excédentaire limite la croissance des colonnes de SiC [7].

Les spectres Raman des dépôts de SiC élaborés à haute température montrent un affinement et un dédoublement du pic TO caractéristique de domaines cristallisés de plus grande taille mais présentant de multiples fautes d'empilements telles que celles mises en évidence sur les clichés MET. Ce résultat est également confirmé par Diffraction des Rayons X (DRX) par l'observation d'un épaulement du pic  $\langle 111 \rangle$  à faible  $2\theta$  sur les diffractogrammes (Figure 6.3).

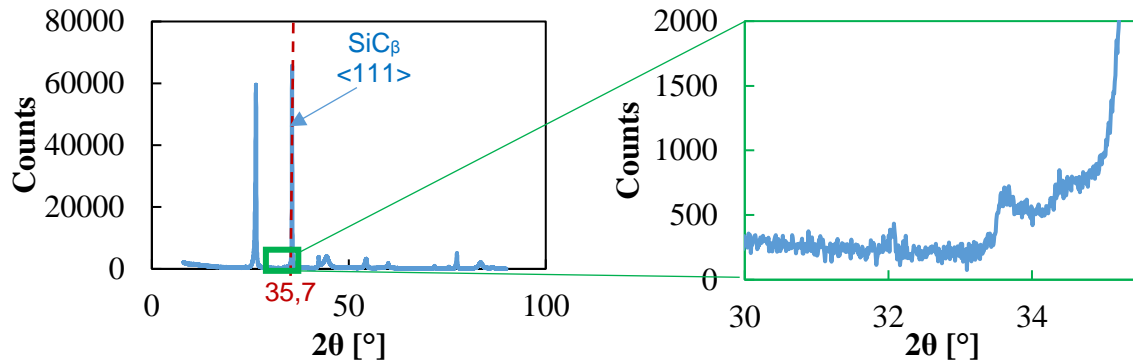


Figure 6.3 : Spectre DRX du dépôt de SiC formé à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$ ,  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa ;  $T = 1100$  °C sur un substrat de graphite.

Ces derniers ont été utilisés pour calculer les coefficients de texture de SiC selon la formule de Harris dans les directions de croissance  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 311 \rangle$  (Figure 7.3). SiC déposé à  $T > 1000$  °C croît préférentiellement dans la direction  $\langle 111 \rangle$ , en accord avec ce qui a été observé par microscopie électronique en transmission. Cette orientation préférentielle est de plus en plus marquée à mesure que la température augmente.

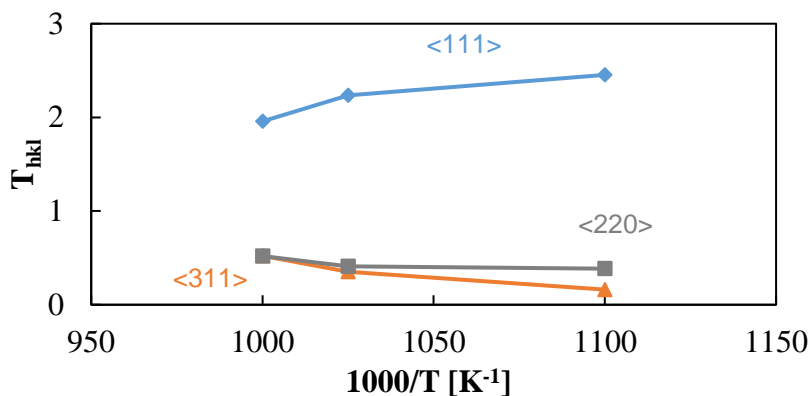


Figure 7.3 : Evolution des coefficients de texturation de SiC dans les directions  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 311 \rangle$  de SiC pour trois dépôts monocouches réalisés à plusieurs températures à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$ ,  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa.

Ce résultat est similaire à celui observé par Laduye avec le système  $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$  et aux dépôts réalisés par Yuan avec  $MTS/H_2$  [8,9].

## 2. Influence du débit total

### i. Identification des régimes limitants

La partie précédente met en évidence des évolutions de vitesse de dépôt, d'énergie d'activation et de composition chimique à mesure que la température augmente. Ces variations peuvent s'expliquer par des transitions de régimes de limitations de la vitesse de dépôt. L'examen de la dépendance de la vitesse de dépôt au débit total (Figure 8.3) permet d'identifier deux types d'évolution :

- A basse et moyenne températures (950 et 1025 °C), la vitesse de dépôt varie peu avec le débit total. Dans ces conditions, les réactions chimiques contrôlent la vitesse de dépôt. Ce résultat est cohérent avec la mesure d'une énergie d'activation relativement élevée dans cette gamme de température [10].
- A 1075 et 1100 °C, la vitesse de dépôt augmente continuellement avec le débit total. Cette évolution est généralement caractéristique d'une limitation par le transport de matière. Dans ce domaine, une énergie d'activation non nulle comprise entre 30 et 60 kJ.mol<sup>-1</sup> a été mesurée à partir des courbes d'Arrhenius de la Figure 1.3. Ce résultat suggère que le régime n'est pas strictement limité par l'apport de matière mais qu'il s'agit davantage d'un régime mixte.

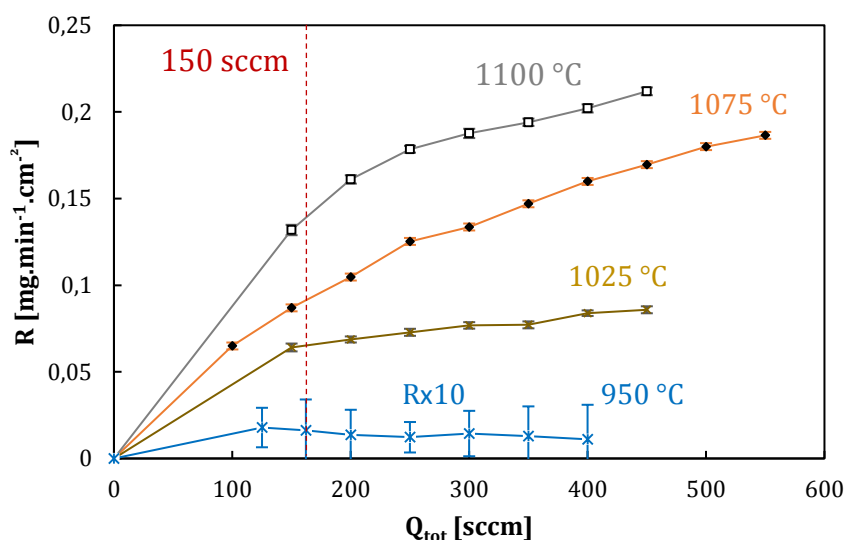


Figure 8.3 : Influence du débit total sur la vitesse de dépôt à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $P = 2$  kPa.

La diminution de l'énergie d'activation entre 1025 et 1100 °C vue en Figure 1.3 peut alors être liée à la contribution croissante du transport de matière dans la limitation de la vitesse de dépôt à mesure que la température augmente.

En résumé, trois domaines sont observés pour  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  et  $P = 2$  kPa (Tableau 2.3) :

- Entre 925 et 975 °C : la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques avec une énergie d'activation de l'ordre de 250 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le solide déposé est constitué principalement de carbone libre. Ce régime sera noté dans la suite RCC1 (RCC = Régime limité par les Cinétiques Chimiques).
- Entre 1000 et 1050 °C : la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques, avec une énergie d'activation de l'ordre de 150 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le solide déposé est constitué de carbure de silicium pur. Ce domaine est appelé RCC2.
- Entre 1050 et 1150 °C, la vitesse de dépôt est limitée à la fois par les transferts de masse et les réactions chimiques, le régime est dit « mixte » et sera noté « RCC + RTM » (RTM = Régime limité par les Transferts de Masse). Le solide déposé est constitué de carbure de silicium et peut présenter un excès de carbone libre lorsque la température est suffisamment élevée (1150 °C).

Domaines	Energie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Composition du solide déposé
RCC1	250	C <sub>libre</sub>
RCC2	150	SiC
RCC2 + RTM	< 60	SiC (+ C <sub>libre</sub> )

Tableau 2.3 : Synthèse des régimes limités par les réactions chimiques (RCC) et limités par les transports de matière (RTM) observé à partir de VTS-H<sub>2</sub> à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $P = 2$  kPa.

## ii. Augmentation du temps de séjour

Le temps de séjour ( $\tau_s$ ) peut être à l'origine d'un changement de composition de la phase gazeuse chimique conduisant à des variations de la vitesse de dépôt. Le rôle de ce paramètre a donc été analysé plus en détail, en augmentant fortement  $\tau_s$  grâce à l'utilisation d'un réacteur disposant d'un diamètre plus élevé ( $\Phi = 100$  mm), et l'emploi de débits totaux plus faibles. Il est rappelé que ce paramètre est calculé par l'équation 1.3 introduite en chapitre 1.

$$\tau_s = \frac{L \times S}{Q_{tot}} \times \frac{T^0}{T} \times \frac{P}{P^0} \quad \text{Equation 1.3}$$

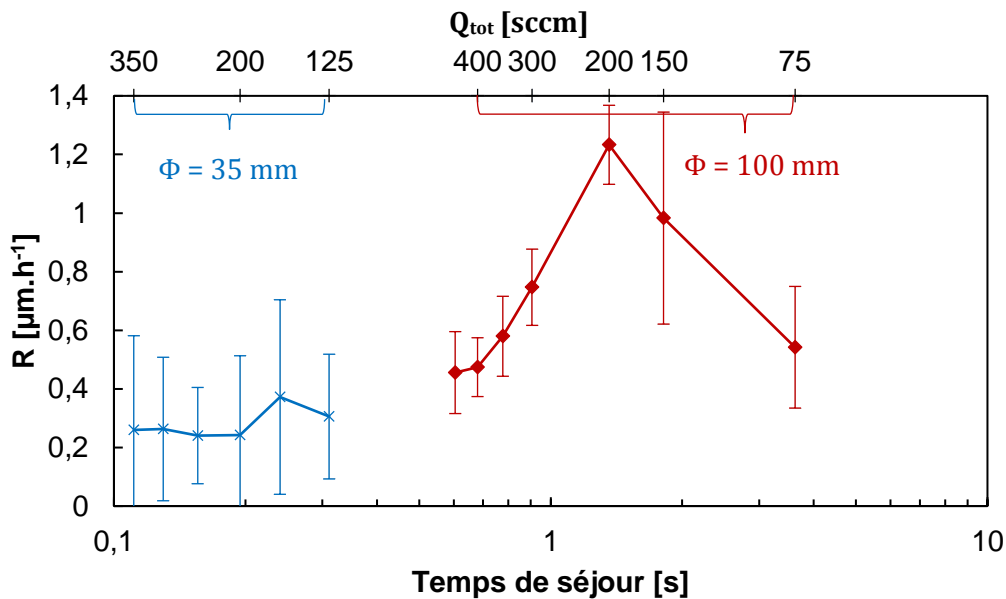


Figure 9.3 : Influence du temps de séjour sur la vitesse de dépôt mesurée dans deux fours différents ( $\Phi 35$  et  $\Phi 100$ ) à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $P = 2$  kPa et  $T = 950$  °C.

La Figure 9.3 montre que la vitesse de dépôt à 950 °C augmente avec le temps de séjour pour  $\tau_s \in [0,25 ; 1,35]$  s puis diminue entre 1,35 et 3,62 s. La valeur de R reste inférieure d'un facteur 10 à celle mesurée en RCC2 sur toute la gamme de  $\tau_s$  explorée.

L'analyse par EDS et spectrométrie Raman du dépôt sur substrat dense ne montre pas la présence de teneur en silicium supérieure à 6%<sub>at</sub> y compris aux temps de séjour élevés, signifiant que les éventuels changements de la phase homogène avec le temps de séjour ne conduisent pas à une modification significative de la composition du solide.

### 3. Influence de la pression

#### i. Vitesse de dépôt

L'augmentation de la pression totale contribue à une élévation de la pression partielle en précurseur et du temps de séjour (Equation 1.3) et à une plus faible diffusion des molécules dans le milieu gazeux, ce qui a pour conséquence de réduire l'épaisseur de la couche limite au niveau du substrat. Ce paramètre permet, de plus, de favoriser les collisions entre les molécules, et ainsi d'accroître la cinétique réactionnelle, notamment dans le cas de réactions unimoléculaires.

L'effet de la pression a été étudié en comparant les courbes d'Arrhenius issues de la CVD de VTS-H<sub>2</sub> à trois pressions différentes : 2, 5 et 10 kPa, dans les conditions décrites au Tableau 3.3.

Système	T [°C]	P [kPa]	(H <sub>2</sub> /VTS)	Q <sub>tot</sub> [sccm]
VTS/H <sub>2</sub>	600 - 1150	2 - 5 - 10	13	150

Tableau 3.3 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la pression sur la CVD à partir de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>.

Les expériences sont réalisées en effectuant un balayage en température à une pression donnée, en commençant par augmenter la température de 600 à 1150 °C puis en la diminuant sur la même gamme de température.

La Figure 10.3 présente les résultats obtenus. Elle met en évidence la présence d'une hystérésis de la vitesse de dépôt entre la montée et la descente en température à 5 et 10 kPa. Il est probable que ce phénomène ait également lieu à 2 kPa, mais il n'a pas pu être mis en évidence ici du fait de l'utilisation d'un pas de température trop grand lors de la descente en température à cette pression.

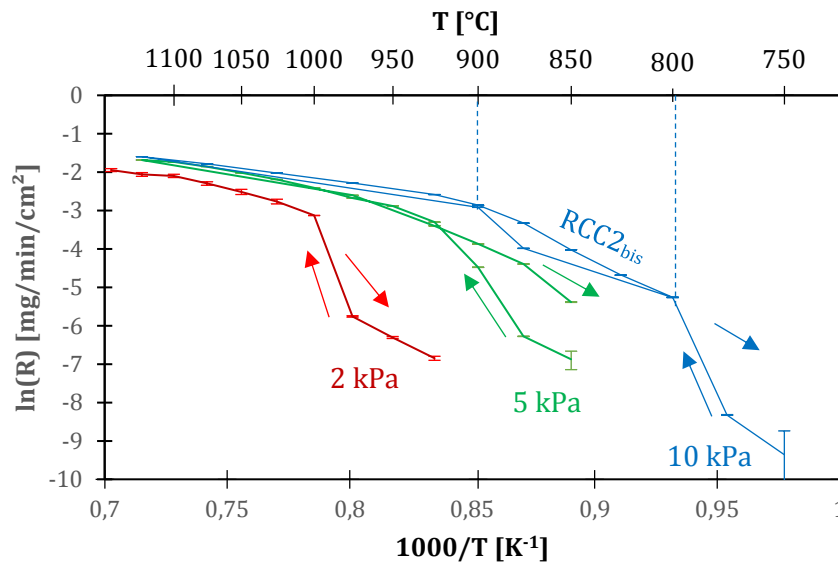


Figure 10.3 : Courbe d'Arrhenius obtenue selon les conditions du Tableau 3.3 ((H<sub>2</sub>/VTS)<sub>ini</sub> = 13 ; Q<sub>tot</sub> = 150 sccm).

Lors de la montée en température, le domaine RCC1, caractérisé par des vitesses de dépôt inférieures à 1  $\mu\text{m.h}^{-1}$ , une énergie d'activation de l'ordre de 250  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et un dépôt riche en carbone, est observé aux trois pressions totales et aux températures les plus faibles (c'est-à-dire, à partir desquelles une vitesse de dépôt peut être mesurée à la microbalance). Ce régime est suivi



par une forte augmentation de la vitesse de dépôt entre les domaines RCC1 et RCC2 sur un intervalle de température réduit.

Le domaine RCC2 est bien retrouvé sur la courbe tracée à 5 kPa avec une énergie d'activation de  $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et un dépôt constitué de carbure de silicium pur. Toutefois, à 10 kPa, il semble qu'un autre domaine apparaisse caractérisé par une énergie d'activation plus élevée, de l'ordre de  $250 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , lui aussi associé à un dépôt de carbure de silicium pur. La dépendance en débit total dans ce domaine (à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) est présentée en Figure 11.3 et montre que la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques. La pente des courbes  $R = f(Q_{\text{tot}})$  est négative à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  et 10 kPa et peut être associée à une limitation par les réactions chimiques homogènes. Ce domaine sera nommé dans la suite RCC2<sub>bis</sub>. Ce régime est conservé entre  $775$  et  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  lors de la descente en température, alors qu'il n'a pas été observé lors de la montée en température sur cet intervalle (phénomène d'hystérésis).

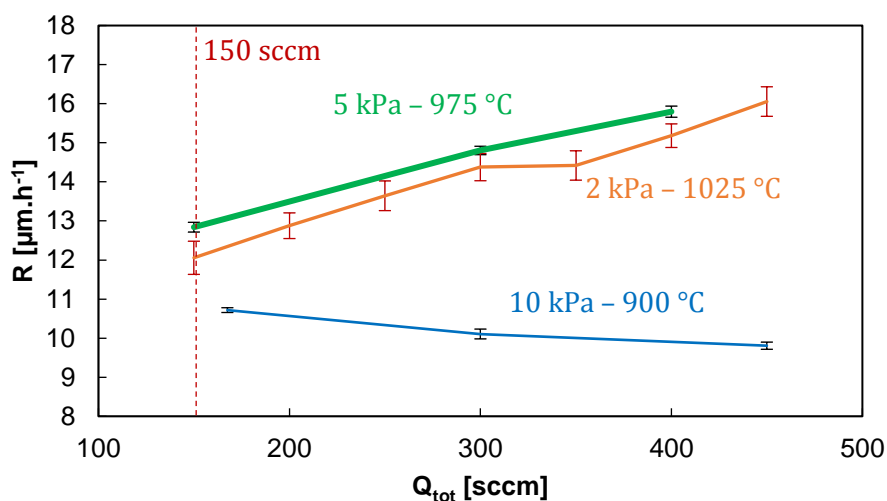


Figure 11.3 : Dépendance de la vitesse de dépôt en fonction du débit total pour  $(H_2/VTS)_{\text{ini}} = 13$ .

La présence d'un domaine RCC2<sub>bis</sub> à 10 kPa laisse supposer que l'utilisation de pressions élevées peut induire des changements de mécanisme réactionnel à des températures intermédiaires, ou au moins de l'étape limitante du dépôt.

En dehors de l'apparition du domaine RCC2<sub>bis</sub> à 10 kPa, les mêmes régimes que ceux identifiés à 2 kPa sont observés aux deux autres pressions totales testées. Les transitions entre les différents régimes apparaissent à des températures d'autant plus faibles que la pression augmente, similairement à ce qui a pu être mis en évidence pour  $MTS/H_2$  [11]. Ce résultat peut être dû à une augmentation du temps de séjour avec la pression permettant d'accroître l'avancement réactionnel et de modifier ainsi la phase homogène et les précurseurs effectifs du dépôt formé.

Ce résultat est en accord avec l'évolution de la vitesse de dépôt observée en fonction de la pression totale entre 2 et 3,5 kPa, tracée en Figure 12.3. Les courbes ainsi tracées montrent que la vitesse de dépôt croît avec la pression totale démontrant une nouvelle fois que  $R$  est limité par les cinétiques chimiques à ces températures. À  $975 \text{ }^\circ\text{C}$ , la vitesse de dépôt augmente fortement entre 3 à 3,5 kPa à cause, probablement, d'un changement de domaine cinétique de RCC1 à RCC2.

De plus, l'augmentation de la pression totale conduit à une pression partielle en précurseur plus importante susceptible d'accroître la vitesse de dépôt en régime limité par les réactions chimiques.

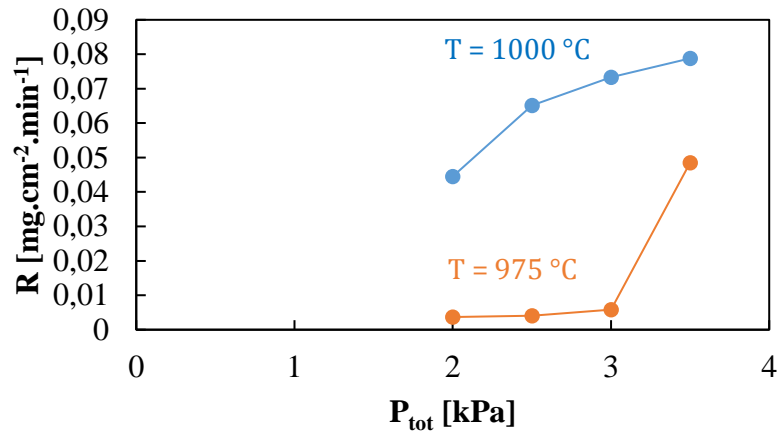


Figure 12.3 : Influence de la pression totale sur la vitesse de dépôt à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm.

## ii. Nature du solide formé

La Figure 13.3 présente les compositions chimiques mesurées, par microsonde de Castaing, associées à chaque condition du Tableau 3.3. Le graphique ne tient pas compte des compositions chimiques des solides formés dans le domaine RCC1 à chacune des trois pressions testées. Il faut préciser, toutefois, que les clichés MEB des dépôts élaborés dans ce domaine cinétique à 5 et 10 kPa montrent la présence d'une fine couche sombre similaire à celle observée à 2 kPa, présentée en Figure 2.3. Sur les spectres Raman, ces dépôts sont associés à la présence de larges bandes D et G du carbone. Les couches formées en RCC1 à 5 et 10 kPa sont donc supposées constituées de carbone  $sp^2$  similaire à celui caractérisé sur l'échantillon élaboré à 2 kPa et 950 °C (A.1.ii).

En régime mixte (RCC2+RTM), la température à laquelle le co-dépôt de carbone apparaît, augmente à mesure que la pression totale diminue, comme indiqué à la Figure 13.3.

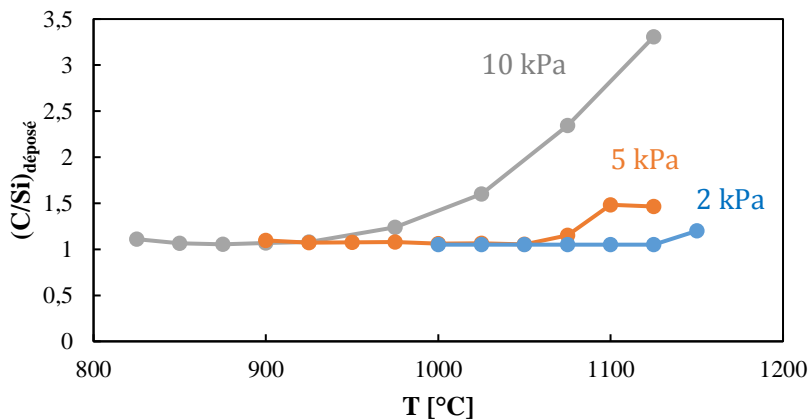


Figure 13.3 : Evolution de C/Si dans les dépôts formés à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm.

## iii. Microstructure et structure

L'analyse des diffractogrammes DRX de dépôts formés à des vitesses similaires de l'ordre de  $12 \pm 2 \mu\text{m.h}^{-1}$ , mais à des pressions de travail et des températures différentes, fait apparaître un changement dans la texture des dépôts (voir Figure 14.3). L'orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$  s'estompe progressivement lorsque la pression croît et la température diminue. L'effet de ce dernier paramètre, présenté en Figure 7.3, semble toutefois relativement faible vis-à-vis des

variations du coefficient de texturation  $T_{hkl}$  avec la pression totale mise en évidence ci-dessous. À 10 kPa, les valeurs de  $T_{111}$ ,  $T_{220}$  et  $T_{311}$  sont proches de l'unité, traduisant la présence de grains de SiC orientés aléatoirement.

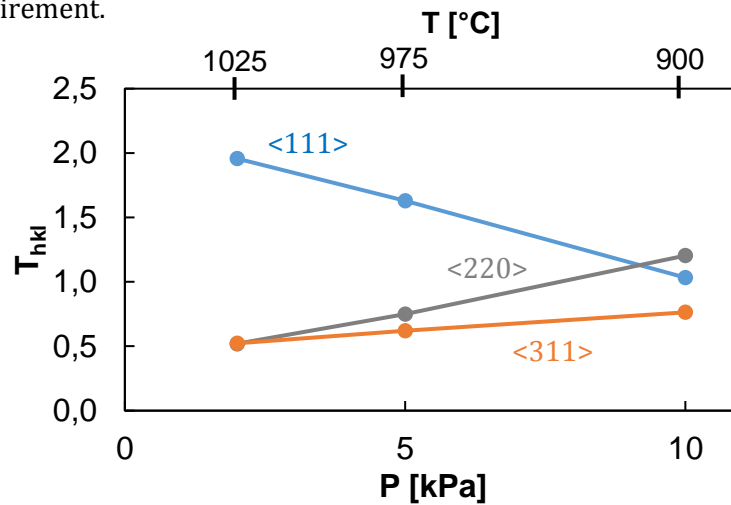


Figure 14.3 : Evolution des coefficients de texturation de SiC dans les directions  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 311 \rangle$  de SiC pour trois dépôts monocouches réalisés à plusieurs pressions et températures telles que  $R = 12 \pm 2 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  à  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 13$ ,  $Q_{\text{tot}} = 350 \text{ sccm}$  (2 kPa – 1025 °C ; 5 kPa – 975 °C ; 10 kPa – 900 °C).

Ce résultat est à rapprocher des travaux de Josiek et de Chin et al. qui constatent une réduction de la taille des îlots de SiC formés à partir de MTS/H<sub>2</sub> lors de l'augmentation de la pression [12,13]. Hu et al expliquent cet effet sur le carbure de silicium de structure 4H par une plus grande mobilité des adatoms lors de la réduction de pression sur les plans de SiC formant le dépôt, conduisant ainsi à des grains de SiC plus gros et présentant moins de défauts [14].

#### iv. Hystérésis de la vitesse de dépôt et de la composition chimique

Le phénomène d'hystérésis mis en évidence à 5 kPa (resp. 10 kPa) apparaît à la transition entre les régimes RCC1 et RCC2 (resp. RCC2<sub>bis</sub>). Ainsi dans le cas où  $P = 5 \text{ kPa}$ , le régime RCC1 est observé lorsque la température augmente entre 850 et 875 °C et donne lieu à la formation de carbone sp<sup>2</sup> à faible vitesse de dépôt. Lors du parcours de la courbe d'Arrhenius en sens inverse, du carbure de silicium pur est cette fois formé dans cette gamme de température, ce qui est mis en évidence par spectrométrie Raman. La vitesse de dépôt de ce dernier est alors plus élevée que celle du carbone en RCC1 et l'énergie d'activation mesurée est similaire à celle mesurée en RCC2. À 10 kPa, le même constat peut être fait, à la seule différence que c'est le domaine RCC2<sub>bis</sub> qui semble s'étendre sur une gamme de températures plus étroite lorsque la température décroît.

Chaque courbe d'Arrhenius ayant été tracée lors d'une expérience unique au cours de laquelle la température a été successivement augmentée puis diminuée, la surface d'accroche du dépôt pour une même condition lors de la montée ou la descente en température peut varier. En effet, le solide élaboré lors de la montée en température est réalisé par-dessus des couches formées à faibles températures, constituées principalement de carbone peu organisé. A l'inverse, les dépôts réalisés lorsque la température est diminuée sont composés de carbure de silicium pur. Ces différences de nature de substrat peuvent être à l'origine du phénomène d'hystérésis rencontré.

L'ensemble des informations collectées sur la dépendance en pression et température de la CVD de VTS-H<sub>2</sub> à  $Q_{\text{tot}} = 150 \text{ sccm}$  et  $\text{H}_2/\text{VTS} = 10$ , permet d'établir le diagramme P-T présenté en Figure 15.3.

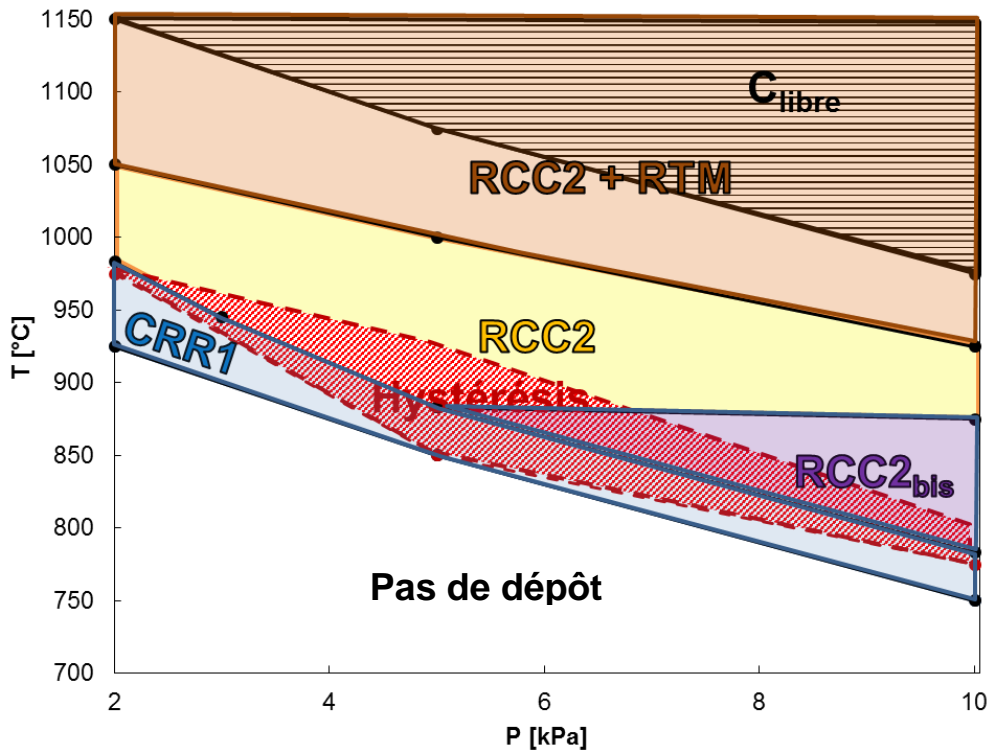


Figure 15.3 : Diagramme P-T des domaines RCC et RTM caractérisés lors de la CVD à partir de VTS-H<sub>2</sub> pour  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$ ,  $Q_{tot} = 150$  sccm.

#### 4. Influence de la composition du mélange initial

L'étude de l'influence des pressions partielles permet d'identifier les espèces inhibitrices ou favorables au dépôt dans les domaines où la vitesse de croissance est limitée par les réactions chimiques : RCC1 et RCC2. Le domaine RCC2<sub>bis</sub> observé uniquement à 10 kPa n'a pas été considéré.

##### i. Ordres partiels en réactifs et gaz diluant

La pression partielle initiale associée à VTS (resp. H<sub>2</sub>) est modifiée en conservant celle de H<sub>2</sub> (resp. VTS) constante, de même que le débit total. Pour réaliser cette étude, la pression totale ainsi que les débits initiaux de ces espèces ont dû être modifiés. Les valeurs sont données en Tableau 4.3 et Tableau 5.3.

Les essais ont été effectués à une pression totale comprise entre 1,9 et 2,5 kPa. Dans cette gamme, la vitesse de dépôt semble peu évoluer, d'après les résultats fournis en Figure 12.3. Lors de l'analyse de l'influence de  $P_{VTS,ini}$ , le débit total en hydrogène est progressivement diminué tandis que celui en VTS est augmenté, de façon à conserver un débit total et une pression partielle en H<sub>2</sub> constants d'une condition à une autre. La même démarche a été appliquée lors de l'étude de l'influence de  $P_{H_2,0}$ , en conservant cette fois  $P_{VTS,ini}$  constant ainsi que le débit total.

##### **Influence de $P_{VTS,0}$ :**

Système	T [°C]	P [kPa]	(H <sub>2</sub> /VTS)	Q <sub>tot</sub> [sccm]
VTS/H <sub>2</sub>	975 - 1025	1,95 - 2,10	9,5 - 38,0	205

Tableau 4.3 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la pression partielle initiale de VTS sur la CVD à partir de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>.

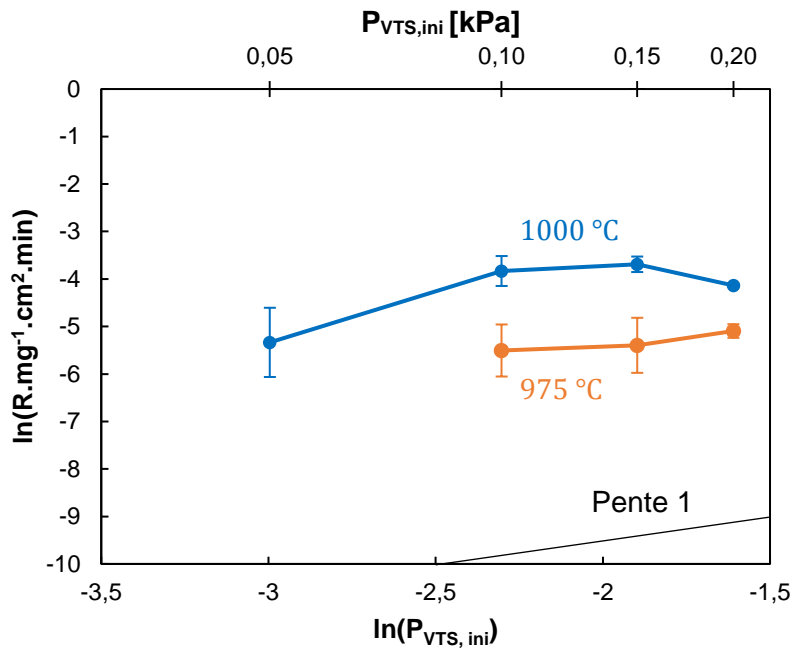


Figure 16.3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle initiale en VTS dans les conditions du Tableau 4.3.

La Figure 16.3 montre qu'en régime RCC1 ( $T = 975\text{ °C}$ ), l'ordre apparent de la vitesse de dépôt vis-à-vis de la pression partielle en VTS augmente de 0,3 à 1,0 pour  $P_{VTS,ini} \in [0,10 ; 0,20]$  kPa. L'augmentation de la concentration de VTS conduit donc à une élévation de la vitesse de dépôt. Ce résultat est cohérent avec l'effet de la pression totale présenté précédemment.

En régime RCC2 ( $T = 1000\text{ °C}$ ), l'ordre apparent vis-à-vis de VTS est de 2,2 pour  $P_{VTS,ini} \in [0,05 ; 0,10]$  kPa et il diminue au-delà de 0,10 kPa. Un ordre négatif est même mesuré aux plus fortes valeurs de  $P_{VTS,ini}$ .

#### **Influence de $P_{H_2}$ :**

Système	T [°C]	P [kPa]	( $H_2/VTS$ )	$Q_{tot}$ [sccm]
VTS/ $H_2$	975 - 1000	20 - 2,50	19,0 - 21,5	205

Tableau 5.3 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la pression partielle initiale de  $H_2$  sur la CVD à partir de  $C_2H_3SiCl_3-H_2$ .

A  $975\text{ °C}$ , la vitesse de dépôt reste environ constante vis-à-vis de  $P_{H_2}$  sur la gamme de valeurs explorées (Figure 17.3). Dans ce domaine,  $H_2$  ne semble pas contribuer significativement au dépôt.

A  $1025\text{ °C}$ , la vitesse de dépôt augmente de façon continue avec  $P_{H_2,ini}$ . L'ordre partiel mesuré est constant et vaut 1,2. Le dihydrogène semble donc intervenir dans les réactions responsables du dépôt dans le régime RCC2 puisqu'il favorise le dépôt de carbure de silicium.

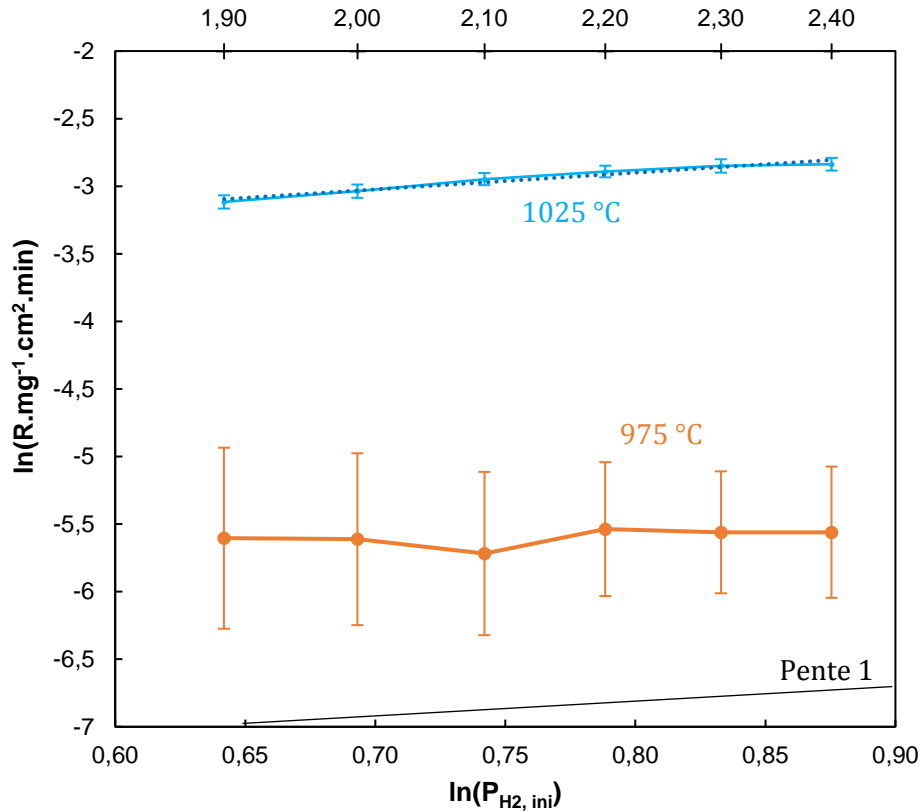


Figure 17.3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle initiale de  $H_2$  dans les conditions du Tableau 5.3.

En outre, pour une pression partielle de dihydrogène nulle, après son remplacement par un gaz neutre tel que l'argon, le comportement observé est totalement différent (Figure 18.3). Dans ce cas, la vitesse de dépôt reste faible entre 1025 et 1125 °C et présente une énergie d'activation d'environ 250  $kJ.mol^{-1}$ . Aucun dépôt n'est observé pour  $T < 1025$  °C. De plus, l'analyse du solide par spectrométrie Raman en Figure 19.3, associée à des mesures EDS, montre que les couches générées avec le système VTS/Ar sont constituées très majoritairement de carbone.

La CVD à partir de VTS/Ar entre 1025 et 1125 °C présente donc de fortes similitudes avec celle de VTS/ $H_2$  dans le domaine RCC1. Il est probable que les précurseurs effectifs de dépôt dans ces deux régimes soient de même nature.

Les essais réalisés sous argon montrent de plus que l'ordre apparent de  $H_2$  entre 950 et 1150 °C, pour des valeurs de  $P_{H_2, ini}$  faibles (au moins inférieures à 1,9 kPa), est non nul.

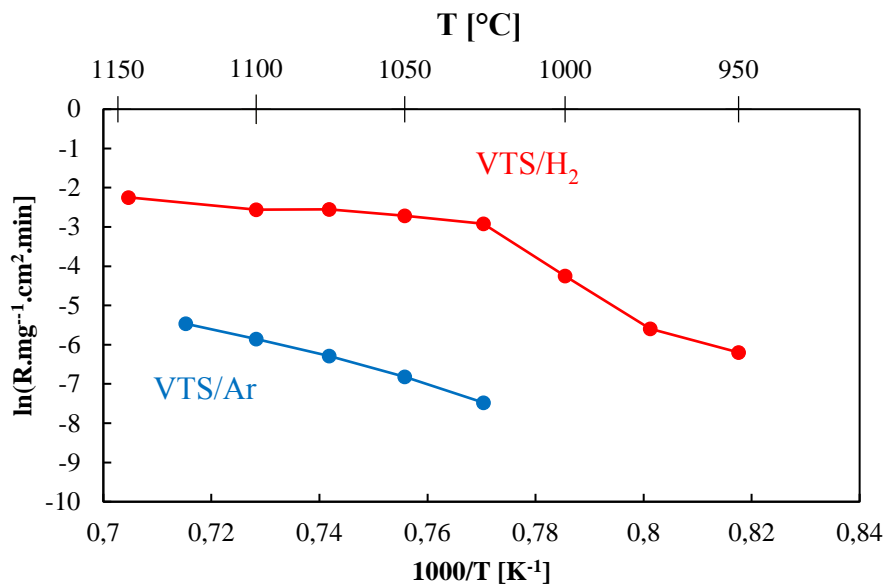


Figure 18.3 : Courbes d'Arrhenius des systèmes VTS/Ar et VTS/H<sub>2</sub> à  $P_{VTS,ini} = 0,10$  kPa ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa.

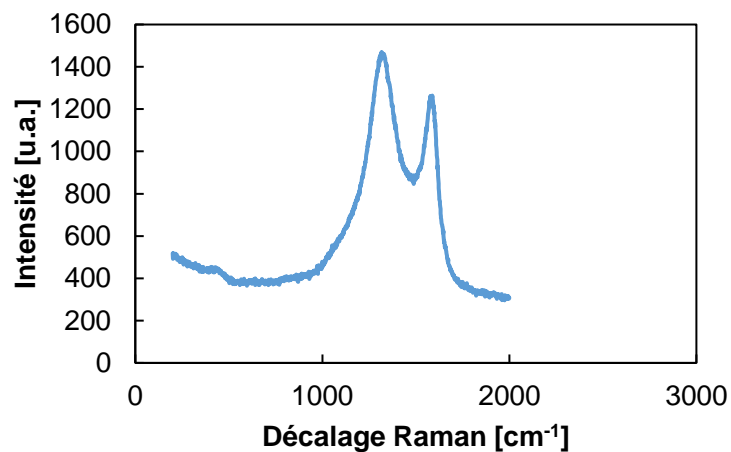


Figure 19.3 : Analyse du dépôt superficiel réalisé à partir du système VTS-Ar à  $P_{VTS,ini} = 0,10$  kPa ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa.

Il ressort donc de cette analyse que H<sub>2</sub> est acteur du dépôt dans la gamme de température explorée.

## ii. Ordres partiels des produits de la réaction

L'influence des pressions partielles des produits de réactions principaux observés à 2 kPa a également été étudiée vis-à-vis de la vitesse de dépôt. Comme précédemment, le débit total est maintenu constant entre les expériences, de même que la pression partielle en réactifs. Les espèces étudiées SiHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sont suivies par analyse par spectrométrie infrarouge. Les résultats sont présentés dans la suite en B.1.

### Influence de $P_{\text{SiHCl}_3,0}$ :

Système	T [°C]	P [kPa]	(H <sub>2</sub> /VTS)	$P_{\text{SiHCl}_3,0}$ [kPa]	Q <sub>tot</sub> [sccm]
VTS/SiHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	975 - 1000	2,0 - 2,2	20,0	0,05 - 0,25	205

Tableau 6.3 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la pression partielle initiale de SiHCl<sub>3</sub> sur la CVD à partir de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>.

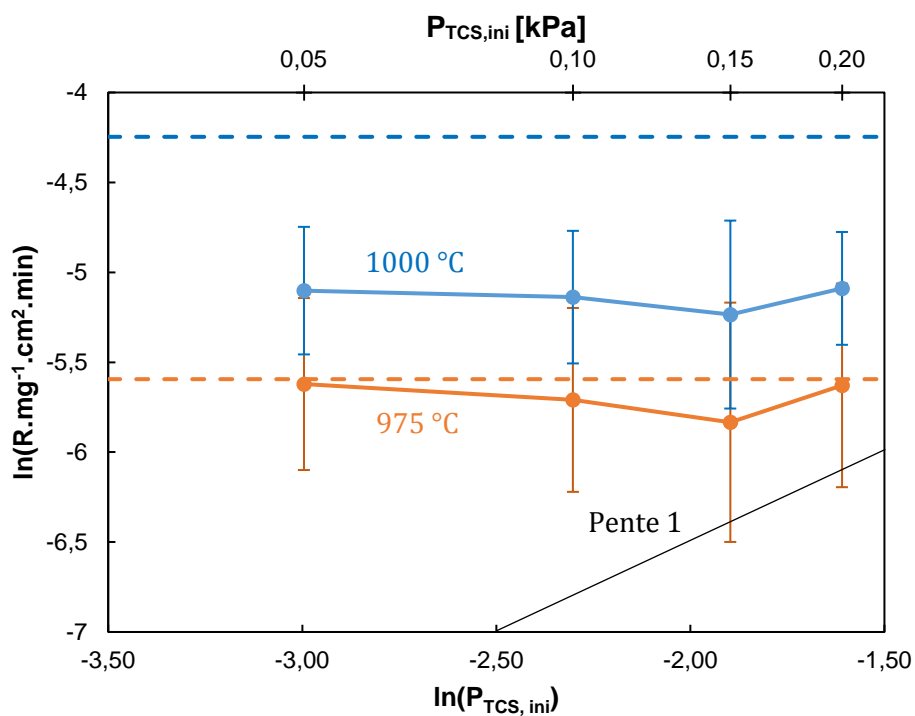


Figure 20.3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle initiale de SiHCl<sub>3</sub> dans les conditions du Tableau 6.3. Les traits en pointillés indiquent la valeur de  $\ln(R)$  aux deux températures en l'absence de SiHCl<sub>3</sub>.

Le rôle du trichlorosilane (SiHCl<sub>3</sub>, TCS) sur la vitesse de dépôt est relativement faible et non significatif aux deux températures. À 1000 °C, les valeurs de vitesses de dépôts mesurées en présence de TCS sont plus faibles que celles observées sans TCS (Figure 20.3). Ceci dénote qu'une faible quantité de SiHCl<sub>3</sub> ajoutée au mélange initial contribue à une inhibition de la cinétique de dépôt.

L'analyse par spectrométrie Raman des couches formées en présence de SiHCl<sub>3</sub> à 1000 °C montre la présence de SiC (Figure 21.3).



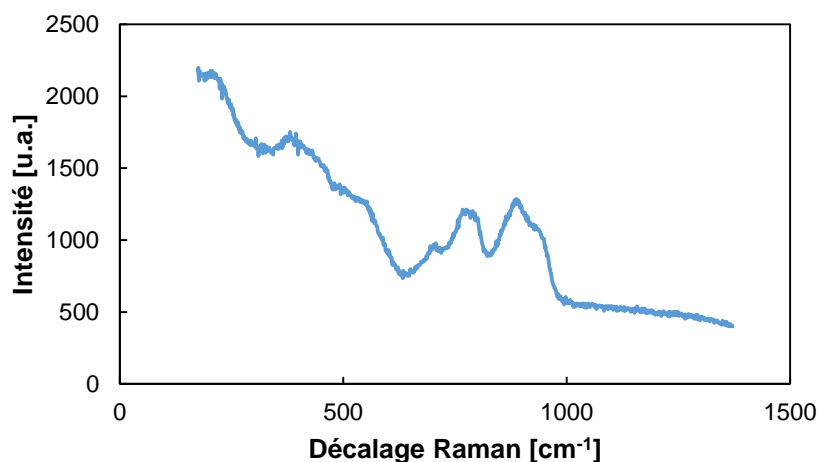


Figure 21.3 : Spectres Raman des couches déposées à 1000 °C.

### **Influence de $P_{C_2H_4,0}$ :**

<b>Système</b>	<b>T [°C]</b>	<b>P [kPa]</b>	<b>(H<sub>2</sub>/VTS)</b>	<b>P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,0</sub> [kPa]</b>	<b>Q<sub>tot</sub> [sccm]</b>
VTS/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	975 - 1000	20 - 2,20	20,0	0,05 - 0,25	205

Tableau 7.3 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la pression partielle initiale de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur la CVD à partir de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>.

L'éthylène, autre produit de décomposition de VTS, tout comme le trichlorosilane, ne semble pas modifier significativement la vitesse de dépôt à 975 °C dans la gamme de  $P_{C_2H_4, ini}$  testée. Il agit également comme une espèce inhibitrice du dépôt à 1000 °C (Figure 22.3).

Comme pour SiHCl<sub>3</sub>, l'erreur commise sur les vitesses de dépôt mesurées étant trop importante, l'ordre apparent n'a pas pu être calculé pour cette espèce.

La faible épaisseur des couches déposées n'a pas permis une caractérisation précise de la composition chimique du dépôt réalisé entre chaque condition, mais les clichés MEB obtenus par détection des électrons rétrodiffusés et les spectres Raman semblent indiquer que le dépôt demeure excédentaire en carbone lors de l'ajout de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aux deux températures testées.

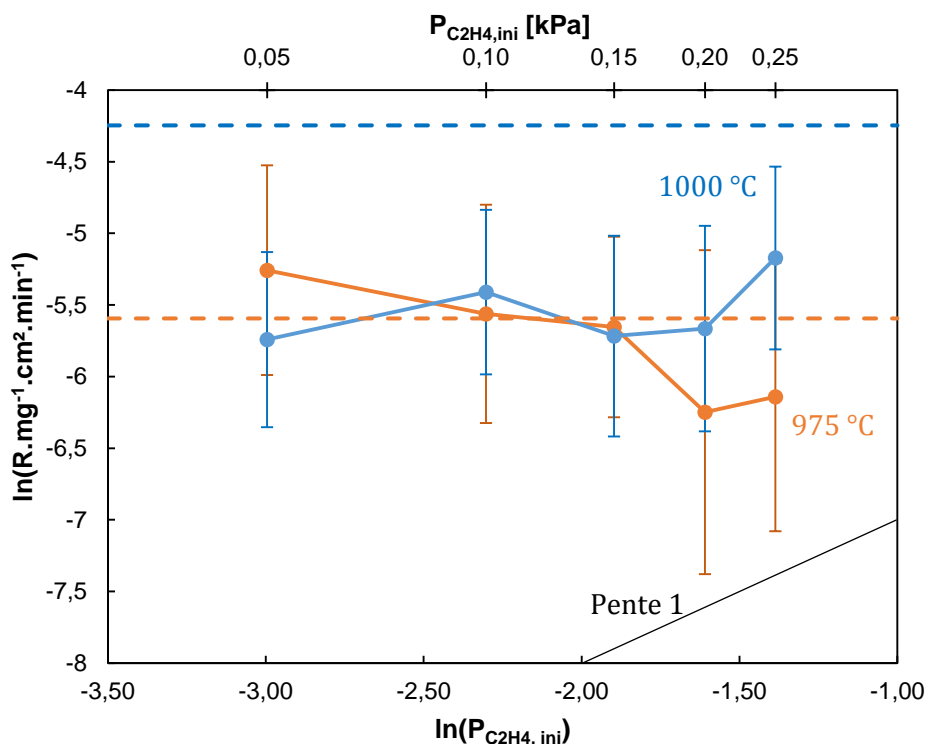


Figure 22.3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle initiale de  $C_2H_4$  dans les conditions du Tableau 7.3. Les traits en pointillés indiquent la valeur de  $\ln(R)$  aux deux températures en l'absence de  $C_2H_4$ .

### **Influence de $P_{C_2H_2}$ :**

Système	T [°C]	P [kPa]	( $H_2/VTS$ )	$P_{C_2H_2}$ [kPa]	$Q_{tot}$ [sccm]
VTS/ $C_2H_2$ / $H_2$	975 - 1000	20 - 2,20	20,0	0,05 - 0,25	205

Tableau 8.3 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la pression partielle initiale de  $C_2H_2$  sur la CVD à partir de  $C_2H_3SiCl_3-H_2$ .

L'acétylène est le seul produit de réaction dont l'ordre partiel est supérieur à 0,5 dans la gamme de  $P_{C_2H_2, ini}$  testée (Figure 23.3). Néanmoins, comme pour  $C_2H_4$  et TCS, la vitesse de dépôt observée à 1000 °C demeure très légèrement inférieure à celle mesurée en son absence.

L'ordre apparent varie de 0,7 à 1,5 sur l'ensemble des conditions utilisant un mélange initial à base de VTS- $C_2H_2$ - $H_2$ .

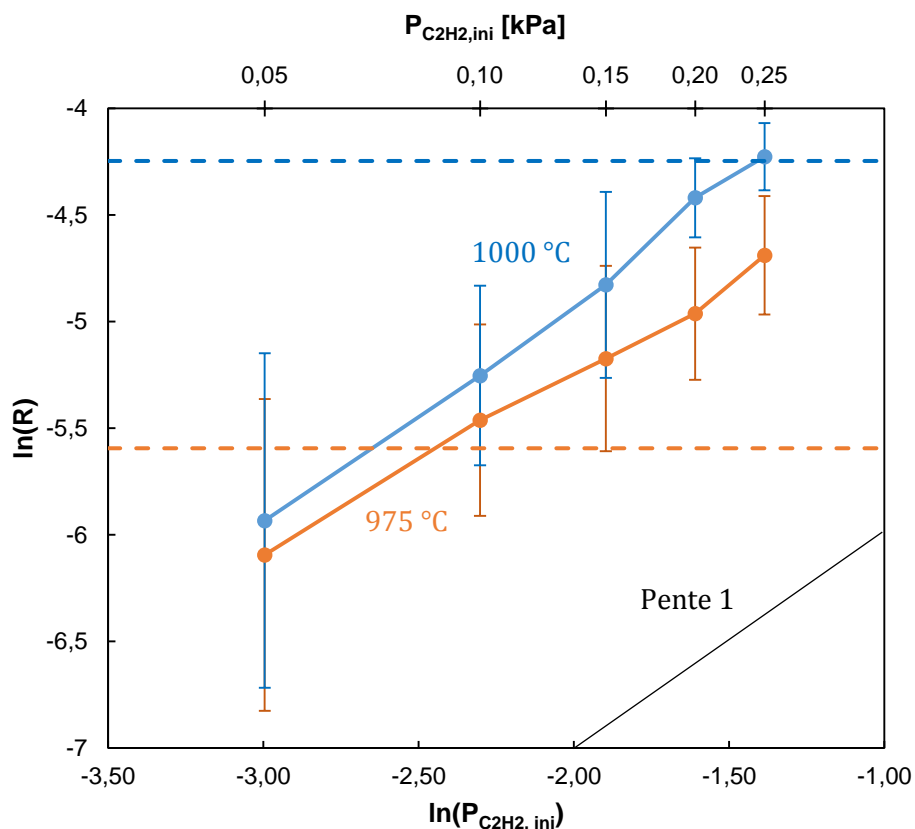


Figure 23.3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle initiale de  $C_2H_2$  dans les conditions du Tableau 8.3. Les traits en pointillés indiquent la valeur de  $\ln(R)$  aux deux températures en l'absence de  $C_2H_2$ .

Comme pour  $C_2H_4$ , la caractérisation de la composition des couches déposées n'a pas pu être réalisée sur les dépôts à partir de VTS- $C_2H_2$ - $H_2$ , mais les clichés MEB et spectres Raman semblent là encore mettre en évidence un fort excès de carbone.

## B. Analyse de la phase homogène

Plusieurs régimes cinétiques et un régime limité par les transferts de masse ont été mis en évidence dans les paragraphes précédents. Il s'agit à présent d'identifier les produits formés et consommés dans chacun de ces domaines afin d'identifier les espèces participant activement au dépôt et de proposer un mécanisme pour expliquer les changements de composition chimique observés entre ces domaines.

### 1. Influence de la température

La Figure 24.3 présente l'évolution de la pression partielle des produits observés en sortie de réacteur en fonction de la température, pour VTS/ $H_2$  à 2 kPa, pour  $(H_2/VTS) = 13$  et un débit total

de 150 sccm. Ces conditions sont les mêmes que celles du Tableau 1.3, utilisées pour identifier les régimes de dépôt.

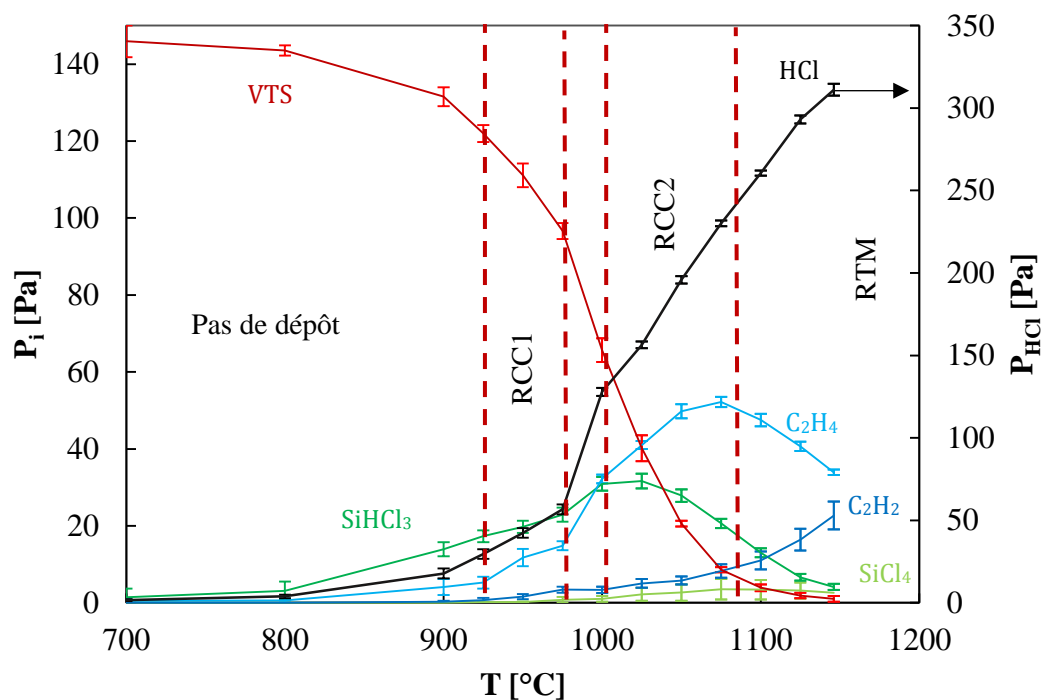


Figure 24.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en sortie de réacteur en fonction de la température à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa.

Au sein du régime RCC1, les produits majoritaires formés à partir de VTS sont  $SiHCl_3$  et  $C_2H_4$ , également mis en évidence par Eaborn et al. à 550 °C entre 6 et 23 kPa dans un réacteur statique à partir de  $C_2H_5SiCl_3/H_2$  [15]. Malgré le rapport  $(C/Si)_{at}$  de 2 du précurseur choisi, ce sont les espèces chlorosiliciées qui présentent les concentrations les plus élevées dans ce domaine. La faible proportion d'hydrocarbures en sortie de réacteur semble indiquer la participation d'un intermédiaire gazeux carboné très réactif et instable, amenant un dépôt riche en carbone, caractéristique de ce régime. La phase gazeuse siliciée observée en RCC1 paraît quant à elle faiblement réactive en phase hétérogène puisqu'elle conduit à la formation d'une quantité élevée de  $SiHCl_3$  en sortie de réacteur et d'un solide très pauvre en silicium.

La transition entre les régimes RCC1 et RCC2 est marquée par une forte augmentation de la teneur en  $C_2H_4$  et en HCl et par l'apparition de  $C_2H_2$  et  $SiCl_4$  dans la phase homogène. Dans le régime RCC2, la concentration en  $SiHCl_3$  atteint un maximum et commence à diminuer lorsque la température augmente, tandis que les concentrations en  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  et en HCl continuent de croître. Enfin, dans le domaine « RCC2+RTM », la concentration en  $C_2H_4$  atteint un maximum avant de décroître, de même que celle en  $SiCl_4$ . La pression partielle de  $C_2H_2$ , quant à elle, augmente de plus en plus fortement.

En plus des produits mis en évidence en Figure 24.3, d'autres espèces ont été analysées en sortie de réacteur :  $CH_4$ , présentant une teneur très faible ( $< 1$  Pa) et  $SiH_2Cl_2$  pour lequel la loi de Beer-

Lambert modifiée n'a pas pu être appliquée. Les évolutions de ces deux espèces sont données en Figure 25.3.

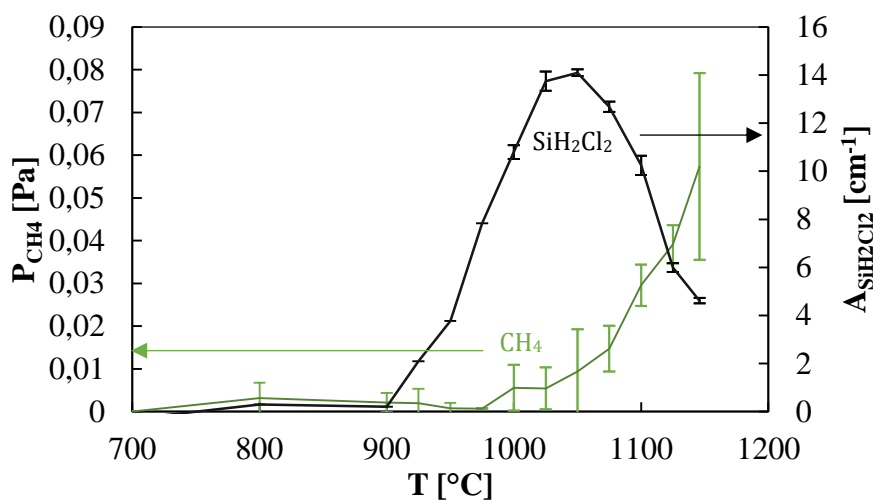


Figure 25.3 : Evolution de la pression partielle en  $\text{CH}_4$  et de l'aire du pic de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  par IRTF en sortie de réacteur en fonction de la température à  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 13$  ;  $Q_{\text{tot}} = 150 \text{ sccm}$  ;  $P = 2 \text{ kPa}$ .

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  semble apparaître pour  $T = 900 \text{ °C}$  et atteint sa valeur maximum à  $T = 1050 \text{ °C}$ , tandis que  $\text{SiHCl}_3$  l'atteint à  $1025 \text{ °C}$  et  $\text{SiCl}_4$  à  $1075 \text{ °C}$ . Drieux a calculé un coefficient d'extinction molaire théorique de cette espèce pour le pic situé à  $2237 \text{ cm}^{-1}$  à partir de calculs ab initio en DFT [16]. Même si une forte incertitude existe sur la valeur de ce paramètre, le calcul permet d'estimer que la concentration en  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  à son maximum est de l'ordre de  $8 \text{ Pa}$ , c'est-à-dire, similaire à celle de  $\text{SiCl}_4$ .

$\text{CH}_4$ , quant à lui, apparaît à  $T = 1000 \text{ °C}$ , lors de la transition RCC1/RCC2, et sa concentration continue de croître jusqu'à  $1150 \text{ °C}$ , similairement à  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

A partir des informations obtenues sur le dépôt et celles relatives à la phase homogène en sortie de réacteur, il est possible d'effectuer un bilan massique en silicium, carbone et chlore à chaque température (Figure 26.3). La teneur en  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  n'est pas prise en compte et peut être à l'origine du déficit des éléments Si et Cl (inférieur à  $5\%_{\text{at}}$ ) entre  $900$  et  $1150 \text{ °C}$ .

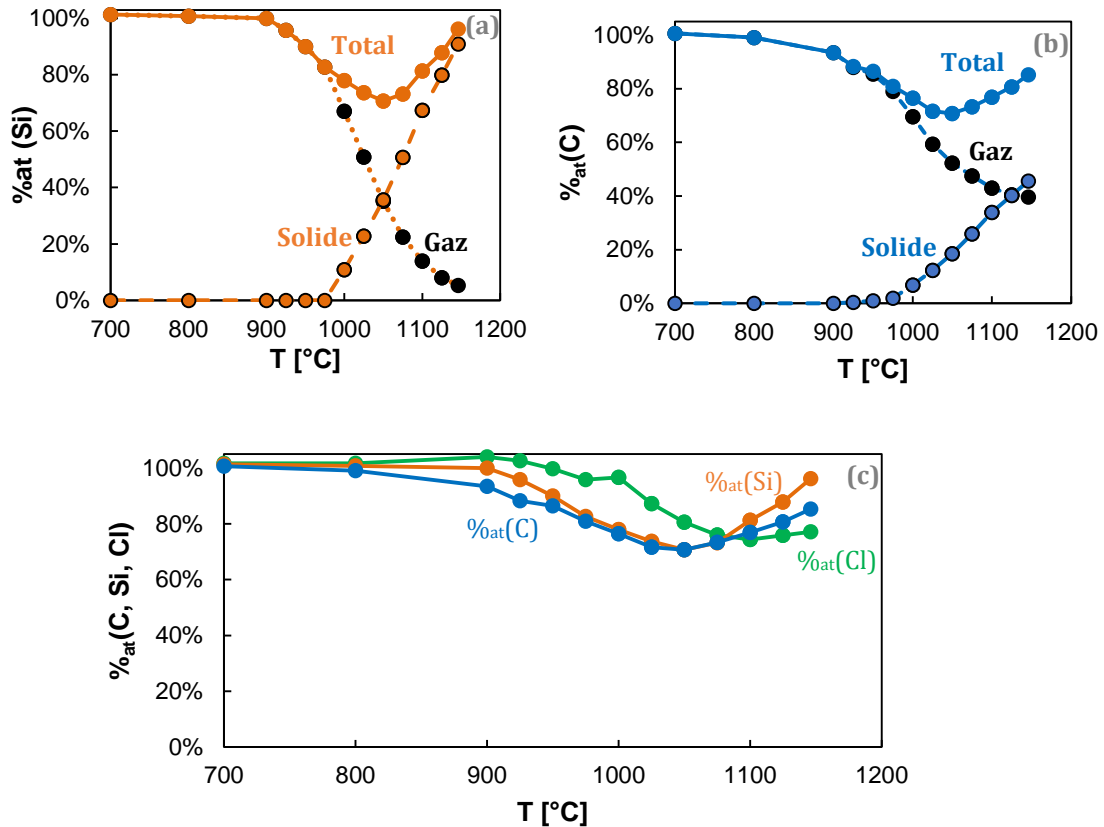


Figure 26.3 : Bilan massique en phase gaz, solide, et totale pour les éléments Si (a) et C (b). Comparaison des bilans massiques totaux de Si, C et Cl (c).

Le pourcentage de carbone et de silicium participant au dépôt est calculé en tenant compte du dépôt sur les parois du réacteur. À partir du profil thermique et des courbes d'Arrhenius présentées en Figure 1.3, la vitesse de dépôt le long des parois du réacteur a été calculée. Les pourcentages massiques de carbone et de silicium du dépôt à chaque température ont également été considérés pour une plus grande précision du calcul. Ce dernier ne tient toutefois pas compte de la dépendance de la vitesse de dépôt au temps de séjour. Le gaz est considéré autant réactif à une température donnée en amont qu'en aval de la zone chaude. Cette hypothèse est valide en régime RCC, mais elle ne tient pas compte d'un éventuel appauvrissement de matière en régime RTM.

Sur la Figure 26.3, un déficit des éléments analysés est mis en évidence à partir de 925 °C, qui atteint un maximum à 1050 °C pour le carbone et le silicium et à 1100 °C pour le chlore. Il y a donc un écart à la conservation de la masse qui peut traduire :

- La formation d'un dépôt composé par ces éléments dans les parties froides du four [17]. Cela a été observé lors du nettoyage de ces zones après plusieurs expériences. Les dépôts prélevés sont semblables à ceux caractérisés par Cagliostro et al. en sortie de leur réacteur à partir de  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2/\text{H}_2$  [18]. Ils sont de couleur brune, très réactifs avec l'air et les spectres FTIR issus de leur caractérisation mettent en évidence la présence une bande d'absorption comprises entre 1000 et 1150  $\text{cm}^{-1}$ , due à la présence de liaison Si-O après hydrolyse d'un composé formé de Si-Cl ou Si-H (Figure 27.3). L'analyse de ces dépôts par spectrométrie Raman n'a toutefois pas pu permettre l'identification des phases du fait d'un phénomène de fluorescence.

- La non-prise en compte de quelques espèces gazeuses dans l'analyse quantitative réalisée par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) tel que  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , du fait notamment d'un coefficient d'absorption molaire trop faible ou sujet à erreur.

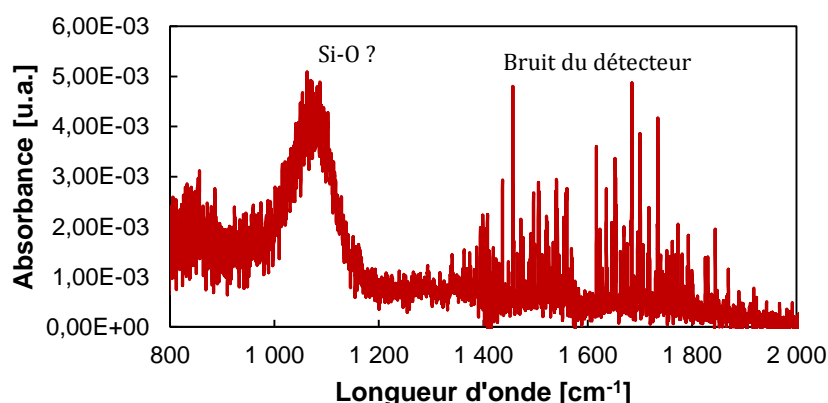


Figure 27.3 : Spectres IRTF en sortie de réacteur après évacuation des gaz réactifs et balayage sous  $\text{H}_2$ .

## 2. Influence du débit total

L'effet du temps de séjour sur la phase homogène caractérisée en sortie de réacteur a été étudié dans chaque régime de dépôt mis en évidence en A.2.i à 2 kPa.

À 950 °C, au sein du domaine RCC1, le temps de séjour a été modifié en changeant le débit total ainsi que le diamètre du réacteur, comme vu en A.2.ii. La Figure 28.3 présente les résultats obtenus en termes d'évolution de la phase homogène en sortie de réacteur.

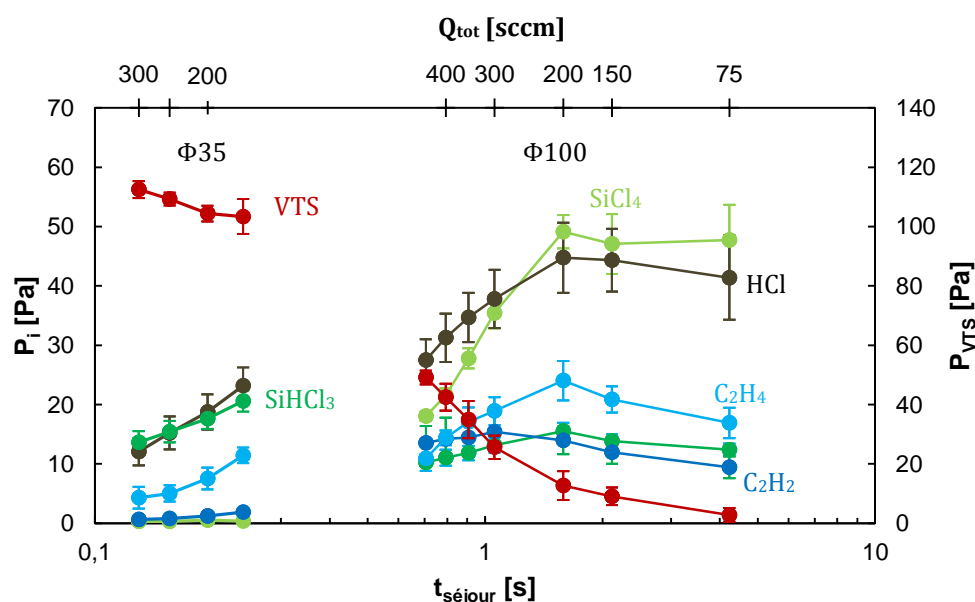


Figure 28.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction du temps de séjour à  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 13$  ;  $P = 2 \text{ kPa}$  ;  $T = 950 \text{ °C}$ .

Pour une faible augmentation du temps de séjour, lors de l'utilisation du four ayant un diamètre de 35 mm, les quantités de produits et réactifs analysés en sortie de four évoluent de façon

analogue à ce qui a été vu en Figure 24.3 lors de l'augmentation de la température entre 925 et 1000 °C.

L'emploi de temps de séjour plus importants, en utilisant un réacteur ayant un diamètre de 100 mm, permet d'accentuer la décomposition de VTS mesurée par IRTF. L'espèce chlorosiliciée majoritaire est alors  $\text{SiCl}_4$  au profit de  $\text{SiHCl}_3$ , observé à plus faible temps de séjour.  $\text{SiCl}_4$  semble donc ici être l'espèce la plus stable dans ces conditions. La faible teneur de ce produit détectée lors de l'analyse de la phase homogène en fonction de la température (Figure 25.3) montre donc que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint en régime RCC1. On constate de plus que la concentration en  $\text{C}_2\text{H}_2$  augmente fortement avec le temps de séjour.

A 1025 et à 1100 °C, l'effet du débit total a été étudié sur le réacteur  $\Phi 35$  uniquement. La Figure 29.3 et la Figure 30.3 montrent les résultats obtenus sur l'analyse de la phase homogène en sortie de réacteur. Cette dernière évolue de façon similaire à l'effet de l'augmentation de la température à débit total fixé.

Ainsi, à 1025 °C (Figure 29.3), lors de l'élévation du débit total, la concentration en  $\text{C}_2\text{H}_4$  et en  $\text{HCl}$  augmente, celle en  $\text{SiHCl}_3$  demeure constante et la teneur en VTS diminue.

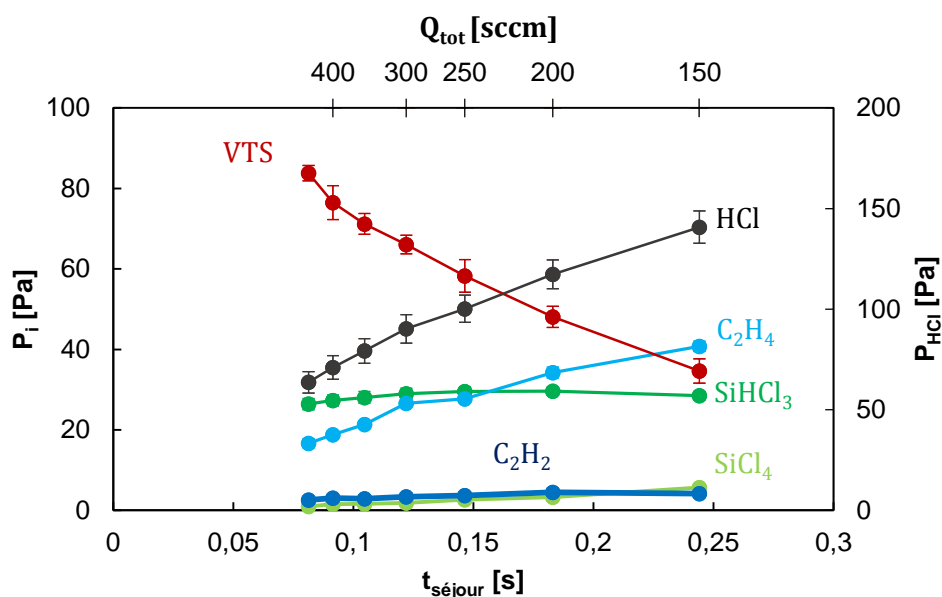


Figure 29.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction du temps de séjour à  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 13$  ;  $P = 2 \text{ kPa}$  ;  $T = 1025 \text{ °C}$ .

A 1100 °C (Figure 30.3), l'augmentation du débit total permet de décomposer entièrement le VTS, et favorise ainsi la formation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{SiCl}_4$  au profit de  $\text{SiHCl}_3$  et de  $\text{C}_2\text{H}_4$ .



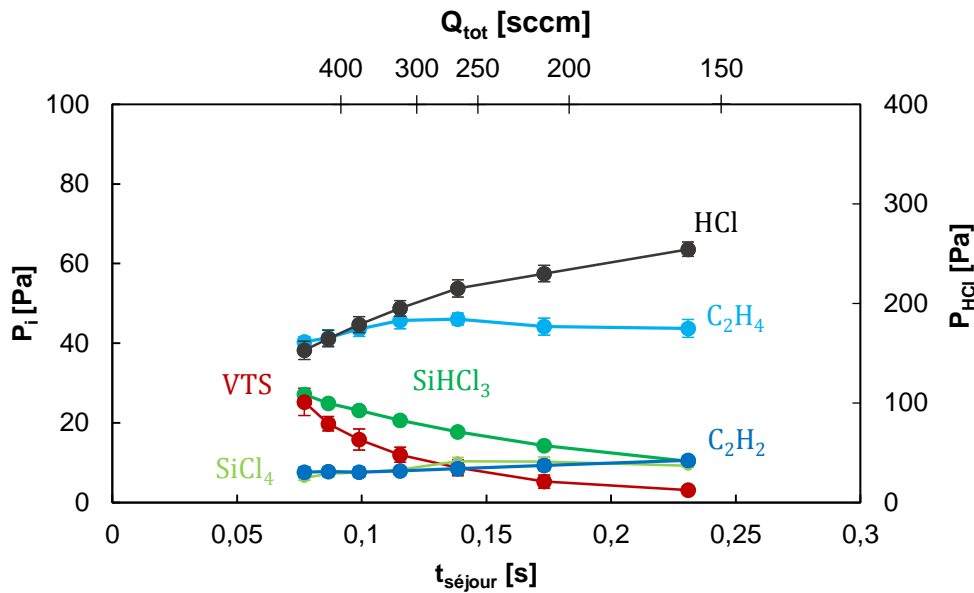


Figure 30.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction du temps de séjour à  $(H_2/VTS)_{mi} = 13$  ;  $P = 2$  kPa ;  $T = 1100$  °C.

En résumé, les expériences sur l'influence du débit total menées dans le réacteur  $\Phi 35$  semblent montrer que l'augmentation du temps de séjour conduit à une évolution de la phase homogène proche de celle observée lors de l'augmentation de la température, c'est-à-dire à un plus grand avancement des réactions chimiques.

Il convient toutefois de noter que, dans les conditions d'essai, l'augmentation du temps de séjour est réalisée par diminution du débit total et donc de l'apport en réactifs. Les mesures effectuées en modifiant le diamètre du réacteur semblent alors plus pertinentes et montrent notamment que l'effet du temps de séjour n'est pas tout à fait équivalent à celui de la température à  $950$  °C, puisqu'il favorise la formation de  $SiCl_4$  à des teneurs bien plus élevées que celles mesurées lors de la variation de température (Figure 28.3).

### Lois cinétiques de décomposition de VTS :

En considérant que l'évolution de la concentration en VTS est uniquement dépendante du temps de séjour lors des essais effectués à différents débits totaux (et non d'une modification de l'apport de matière), il est possible de calculer l'ordre réactionnel  $a$  de la réaction de consommation de VTS, exprimée, selon l'équation 2.3 ci-dessous :

$$-\frac{d(P_{VTS})}{dt} = k(T) \times P_{VTS}^a \quad \text{Equation 2.3}$$

Cette équation est applicable aux essais réalisés dans les régimes RCC1 et RCC2. La valeur de  $a$  conditionne alors le type de loi suivie par  $P_{VTS}$  en fonction du temps. Ainsi, la dépendance de  $P_{VTS}$  en fonction du temps de séjour s'écrit de la façon suivante :

- Lorsque  $a = 0$  :  $P_{VTS} = f(t_{séjour})$  est linéaire
- Lorsque  $a = 1$  :  $\ln(P_{VTS}) = f(t_{séjour})$  est linéaire
- Lorsque  $a = 2$  :  $1/P_{VTS} = f(t_{séjour})$  est linéaire

Chacune de ces lois a été testée en considérant les valeurs de  $P_{VTS}$  obtenues par IRTF à différents temps de séjour (et  $P_{VTS,ini}$  fixé) présentés en Figure 28.3 et Figure 29.3. La loi cinétique pour laquelle la linéarité est la mieux vérifiée correspond au cas où  $a = 1$ , donnée en Figure 31.3.

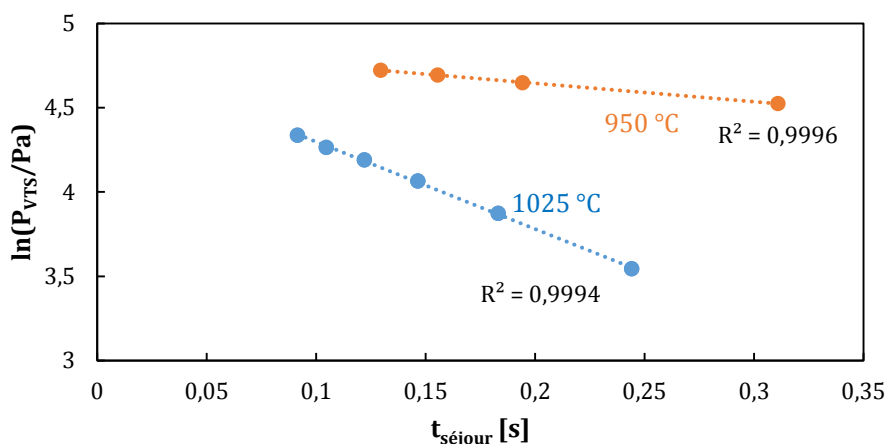


Figure 31.3 : Evolution de  $\ln(P_{VTS})$  mesurée en sortie de réacteur par IRTF en fonction du temps de séjour à 950 (RCC1) et 1025 °C (RCC2).

Il est alors possible de calculer l'énergie d'activation apparente  $E_a$  à partir des équations suivantes :

$$k(T) = A \times e^{-E_a/RT} \quad \text{Equation 3.3}$$

$$k(T) = \frac{1}{t_{séjour}} \times \ln\left(\frac{P_{VTS,ini}}{P_{VTS}}\right) \quad \text{Equation 4.3}$$

$$\ln\left(\frac{1}{t_{séjour}} \times \ln\left(\frac{P_{VTS,ini}}{P_{VTS}}\right)\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Equation 5.3}$$

La valeur obtenue est de  $280 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$  entre 900 et 1050 °C et le facteur pré-exponentiel est de l'ordre de  $2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . L'énergie d'activation est proche de celle issue de la cinétique hétérogène en régimes RCC1 et RCC2<sub>bis</sub>. Ceci peut suggérer que l'étape limitant la vitesse de dépôt dans ces deux régimes est la décomposition du précurseur.

### 3. Influence de la pression

Les évolutions de la phase homogène en fonction de la température à 2 kPa présentées en B.1. ont été comparées à celle observées à 5 et 10 kPa. Les résultats détaillés ci-dessous montrent des tendances similaires à celles mises en évidence à 2 kPa.

Parmi les changements visibles, on constate que les températures à partir desquelles les concentrations des espèces détectées atteignent leur valeur maximale, ou commencent à augmenter, sont plus faibles à haute pression. Ce résultat est à relier notamment au décalage des domaines cinétiques avec la pression observée en A.3.

À 10 kPa, la teneur de  $C_2H_2$ , n'augmente pas sur toute la gamme de température comme à 2 et à 5 kPa. Un maximum est atteint à  $T = 1100 \text{ °C}$ , la concentration de cette espèce semble diminuer au-delà.

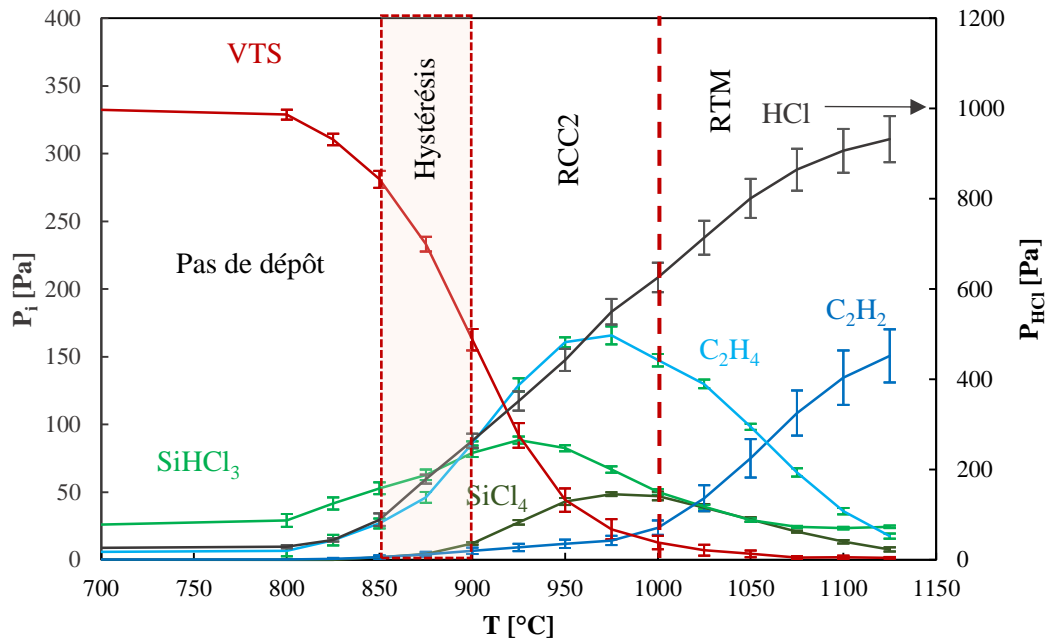


Figure 32.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction de la température à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 5$  kPa.

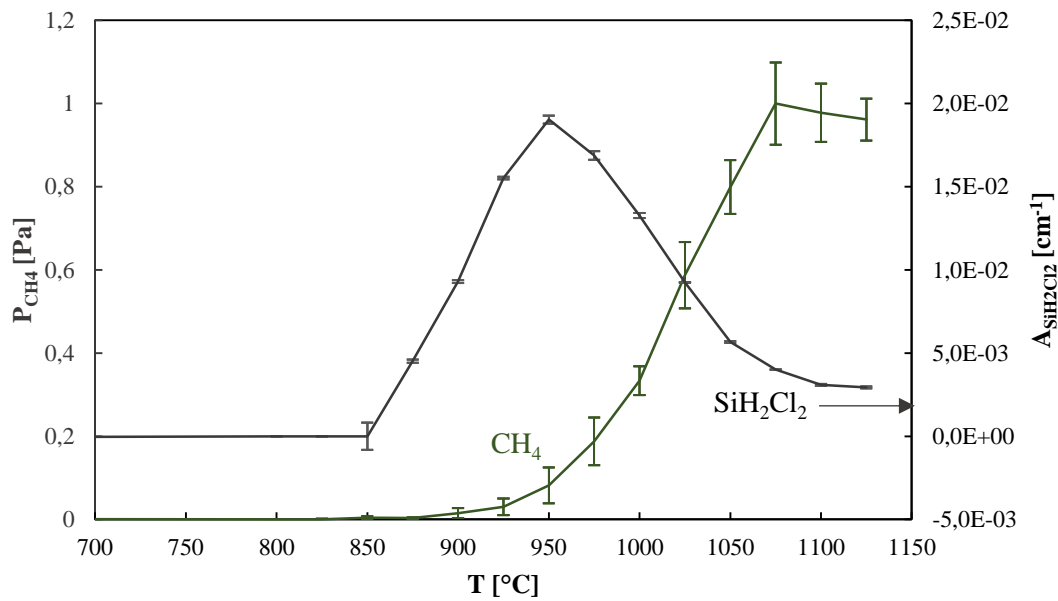


Figure 33.3 : Evolution de la pression partielle en  $CH_4$  et de l'aire du pic de  $SiH_2Cl_2$  par IRTF en sortie de réacteur en fonction de la température à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 5$  kPa.

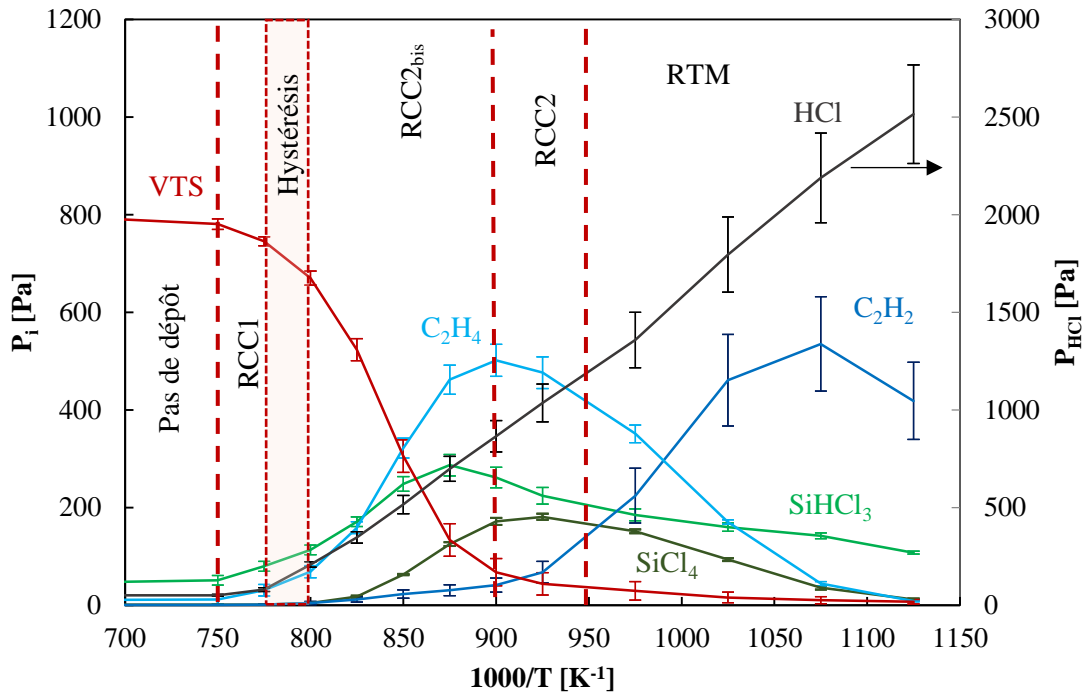


Figure 34.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction de la température à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 10$  kPa.

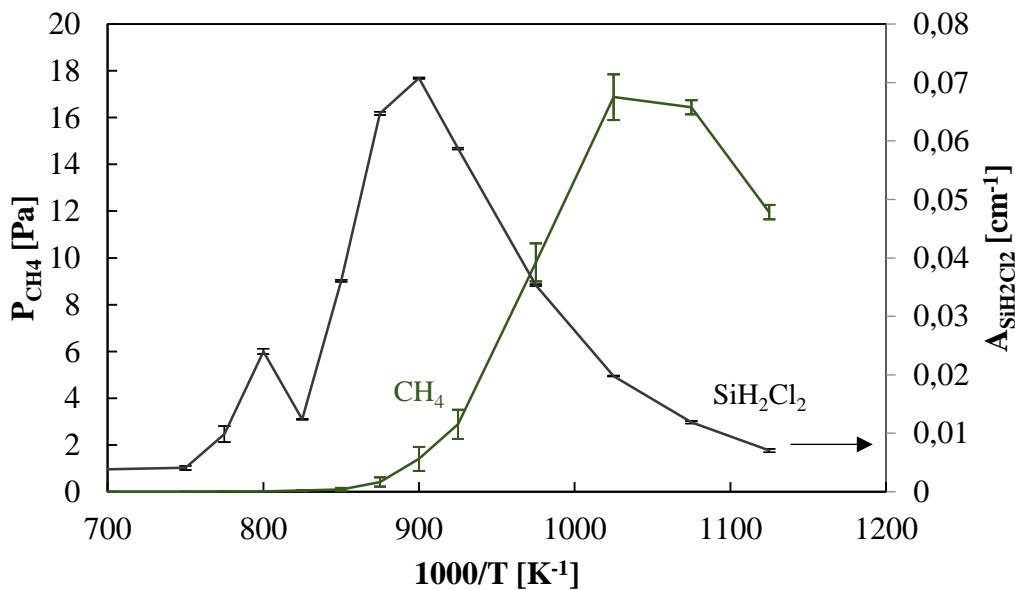


Figure 35.3 : Evolution de la pression partielle en  $CH_4$  et de l'aire du pic de  $SiH_2Cl_2$  par IRTF en sortie de réacteur en fonction de la température à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 10$  kPa.

La corrélation entre l'analyse de la composition chimique du dépôt et celle des produits gazeux formés en sortie de réacteur aux trois pressions montre que  $C_2H_2$  est systématiquement présent en grande quantité lorsqu'un co-dépôt en carbone apparaît dans le solide aux températures les plus hautes. De même l'apparition de  $SiCl_4$  en phase homogène semble être liée à la formation de SiC pur en régimes RCC2, RCC2<sub>bis</sub> et RCC2+RTM.

L'annexe 1.3 fait une synthèse de l'ensemble des mesures IRTF effectuées avec le système VTS-H<sub>2</sub> aux différentes pressions totales. On constate que l'augmentation de la pression contribue à une élévation de la quantité maximale relative de produits formés vis-à-vis de la concentration initiale de VTS (à débit de précurseur constant). Cela est particulièrement vrai pour SiCl<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et un peu moins pour SiHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ou HCl. Ce résultat peut être dû à un temps de séjour plus important consécutif à l'utilisation de pressions totales plus fortes. En effet, il a été vu en Figure 28.3 que la formation de SiCl<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est fortement influencée par ce paramètre.

En revanche, pour HCl, la quantité relative produite à 5 kPa est très proche de celle mesurée à 10 kPa.

L'évolution de la phase homogène a également été suivie lors de la montée et la descente en température entre les domaines RCC1 et RCC2, pour lesquelles le phénomène d'hystérésis de la vitesse de dépôt a été mis en évidence. Les résultats sont donnés en Figure 36.3 et Figure 37.3.

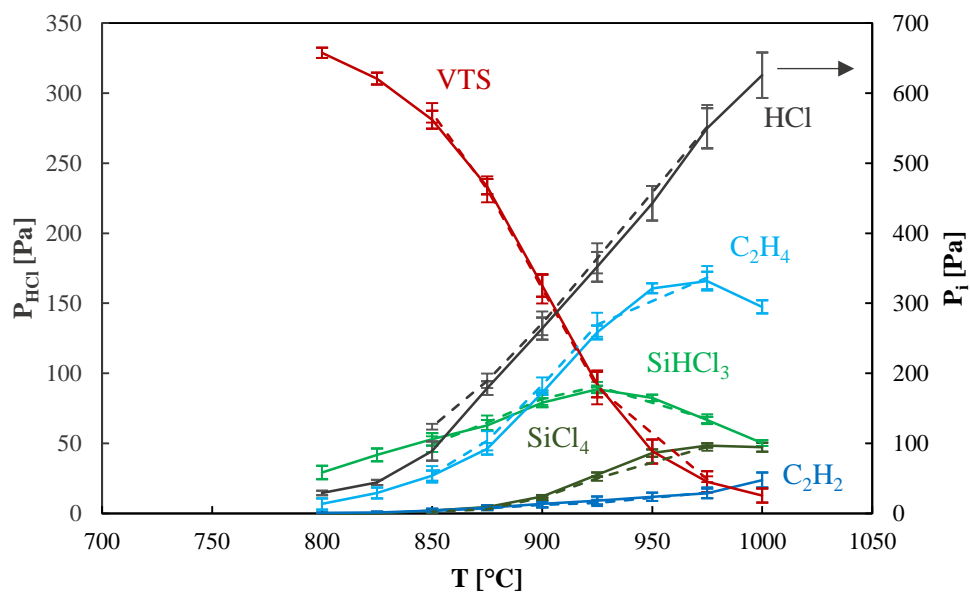


Figure 36.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur lors de la montée (trait plein) et de la descente (trait pointillé) en température à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 5$  kPa.

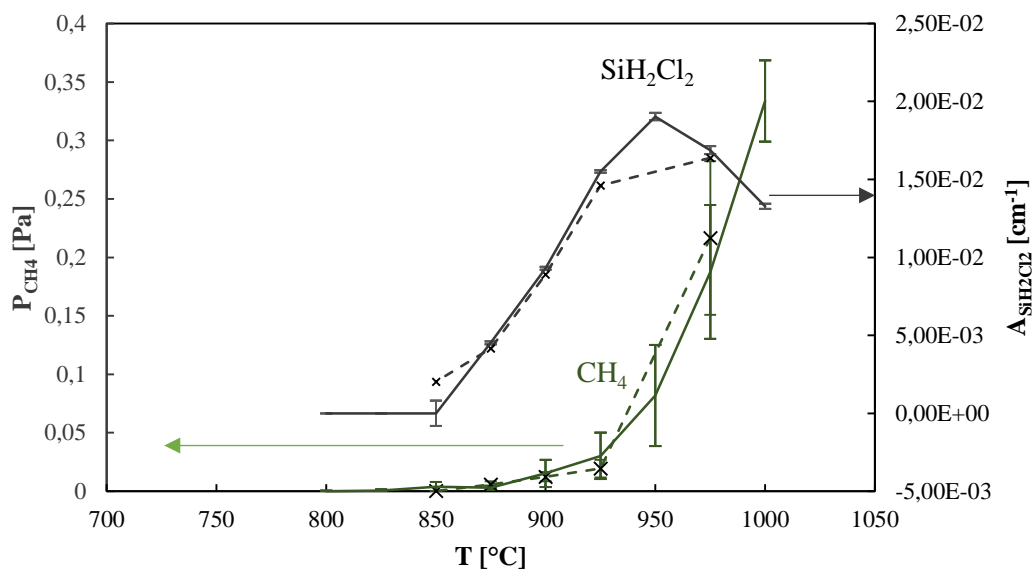


Figure 37.3 : Evolution de la pression partielle de  $\text{CH}_4$  et de l'aire sous le pic associé à  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  par IRTF en sortie de réacteur lors de la montée (trait plein) et de la descente (trait pointillé) en température à  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 13$  ;  $Q_{\text{tot}} = 150$  sccm ;  $P = 5$  kPa.

Aucune différence significative n'est observée entre la montée et la descente en température. Les conséquences au niveau de la phase homogène, de l'hystérésis de la vitesse de dépôt sont tout à fait négligeables. Ce résultat peut valider l'hypothèse d'une origine hétérogène du phénomène d'hystérésis.

#### 4. Influence de la dilution

Le rôle de l'hydrogène sur la phase homogène a été examiné en comparant les produits formés lors du remplacement de ce gaz diluant par de l'argon.

En l'absence d'hydrogène, la décomposition de VTS commence à environ 1000 °C, c'est-à-dire à une température supérieure de 100 °C à celle pour laquelle le précurseur se décompose en présence d'hydrogène pour  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 20$  (voir annexe 2.3). Ce résultat montre donc que l'hydrogène participe à la décomposition de VTS et est tout à fait cohérent avec les résultats de cinétique présentés en Figure 18.3. Les produits majoritaires formés sans hydrogène sont  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  dans toute la gamme de températures testées.  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiHCl}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  sont également présents mais en quantité nettement plus faible.

La réaction principale de décomposition du mélange VTS-Ar peut être supposée d'ordre 1, en accord avec les voies réactionnelles unimoléculaires proposés pour la décomposition de VTS dans l'article de Shuman [19]. Dans ce cas, l'énergie d'activation de décomposition de VTS peut se calculer, via l'équation 5.3, à partir de l'évolution de la pression partielle de VTS en fonction de la température. La valeur ainsi obtenue est de  $350 \pm 20$  kJ.mol<sup>-1</sup> entre 975 et 1100 °C. L'énergie d'activation est donc plus grande lors de la dilution par l'argon que pour le mélange VTS-H<sub>2</sub> ( $E_a = 280$  kJ.mol<sup>-1</sup>).

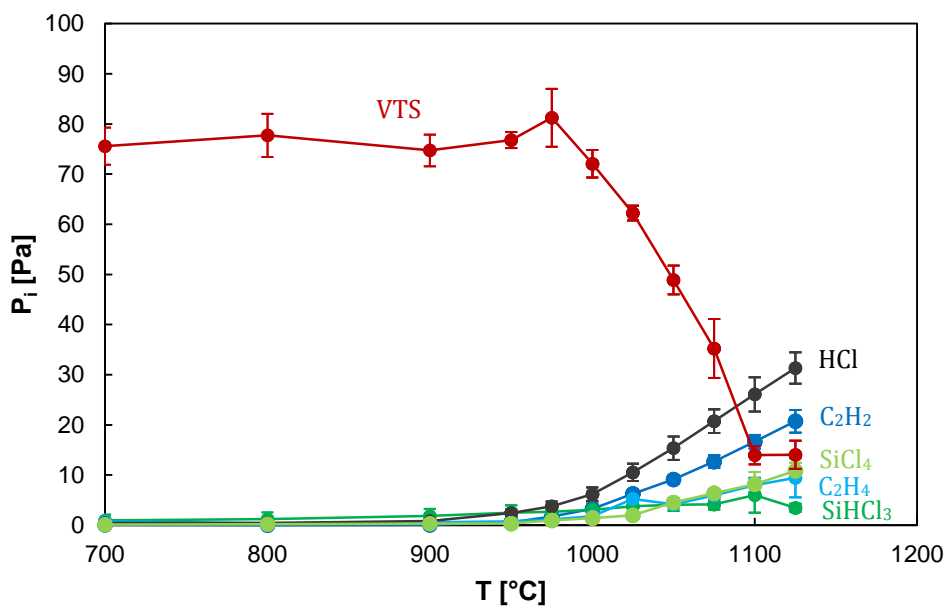


Figure 38.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction de la température à  $(Ar/VTS)_{ini} = 20$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa.

Pour le système VTS/ $H_2$ , L'augmentation de la pression partielle d'hydrogène conduit à une plus forte production de  $C_2H_4$  et de  $SiHCl_3$  en phase homogène à 975 °C (Figure 39.3), ainsi qu'à une décomposition de VTS plus avancée. Ce résultat est retrouvé à 1025 °C.

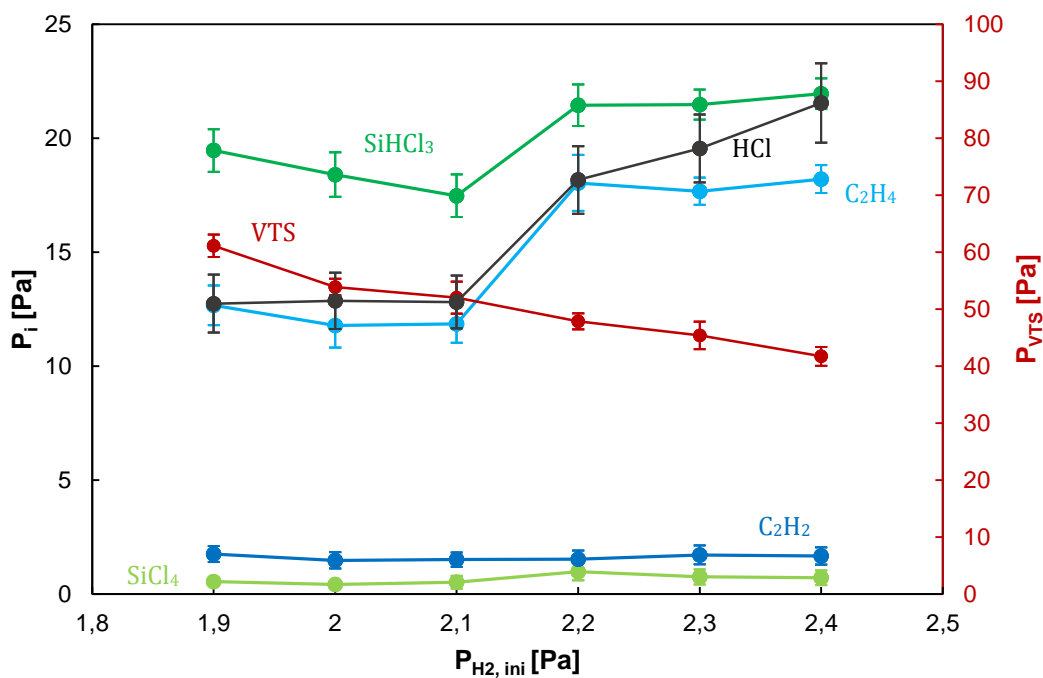


Figure 39.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction de la pression partielle initiale de  $H_2$  pour  $P_{VTS, ini} = 0,10$  kPa ;  $Q_{tot} = 205$  sccm ;  $P \in [2 ; 2,5]$  kPa et  $T = 975$  °C.

Note : L'influence du rapport S/V également été étudié et est présenté en annexe 3.3.

## C. Bilan et discussion

### 1. Régime RCC1

- **Caractéristiques et occurrence du régime RCC1**

Le régime RCC1 est observé pour le mélange VTS/H<sub>2</sub> aux températures les plus basses à partir desquelles le précurseur commence à se décomposer. Ce domaine est associé à la formation d'un dépôt très riche en carbone présentant des vitesses de dépôt faibles, limitées par les réactions chimiques hétérogènes. L'énergie d'activation apparente mesurée est d'environ 250 kJ.mol<sup>-1</sup>. Les mêmes caractéristiques de ce régime sont retrouvées à la fois pour les systèmes :

- VTS/Ar, mais à des températures plus importantes que celles associées au régime RCC1 pour VTS/H<sub>2</sub>. Les résultats présentés en B.4. montrent alors que la décomposition du précurseur à P, P<sub>VTS, ini</sub>, τ<sub>s</sub> et T fixées ne se produit pas à la même température et selon la même énergie d'activation. Ce résultat amène à penser que la réaction de décomposition de VTS n'est pas la même pour VTS/H<sub>2</sub> ou VTS/Ar.
- SiHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> étudié par Laduye [8], qui mesure des vitesses de dépôt et une énergie d'activation apparente très proches du régime RCC1 pour VTS/H<sub>2</sub>. Le dépôt formé est alors très riche en carbone, dont l'origine est attribuée à une forte adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> qui présente un coefficient de collage élevé.

Bien que les étapes de décomposition des réactifs diffèrent entre ces systèmes, la nature du solide, la vitesse à laquelle il se dépose et l'énergie d'activation apparente sont les mêmes. Ces similitudes semblent indiquer que l'étape limitante dans le procédé en régime RCC1 est de nature hétérogène plutôt que liée aux réactions en phase homogène impliquant le réactif carboné.

- **Précurseurs effectifs de dépôt potentiels**

En se basant sur les espèces carbonées observées par IRTF à partir de VTS/Ar et VTS/H<sub>2</sub> et sur celles décrites par Laduye formées à partir de SiHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, trois molécules peuvent être envisagées comme actives dans le dépôt de carbone libre :

- L'acétylène, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, qui est produit en faible quantité en sortie de réacteur dans le régime RCC1 à partir de VTS/H<sub>2</sub>, et en plus grande proportion lors de l'utilisation de VTS/Ar. Cette espèce présente un coefficient de collage de l'ordre de 0,02 – 0,05 [21–24] et son ajout à VTS/H<sub>2</sub> permet une augmentation significative de la vitesse de dépôt en RCC1. De même, par FBCVD, Lopez-Honorato et al. constatent la formation d'une fine couche de carbone au-dessus du lit fluidisé à partir d'un mélange initial composé de MTS/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. L'utilisation de MTS/H<sub>2</sub> ou de MTS/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/H<sub>2</sub> ne contribue pas à la formation de carbone. Sur les poudres, du carbure de silicium est déposé indépendamment du système chimique utilisé [20]. Ceci suggère que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> joue un rôle significatif sur le dépôt de carbone libre.
- L'éthylène, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, qui est retrouvé en grande quantité en sortie de réacteur en régime RCC1. Cette molécule présente cependant un coefficient de collage dix fois plus faible que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [21,24] et ne contribue pas à une augmentation de la vitesse de dépôt dans ce régime, d'après les résultats de la Figure 23.3. Elle ne semble donc pas être très active dans le processus de dépôt. De même, Laduye n'a pas observé la formation de couches riches en carbone aux températures à partir desquelles un dépôt est formé lors de l'utilisation du système SiHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Cependant, Sotirchos et al. ont remarqué que l'ajout de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> à un mélange CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> permet d'augmenter la vitesse



de dépôt de carbone libre à 13,3 kPa et 1075 °C. Ce résultat peut être lié à une formation plus forte de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>• lors de la décomposition de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dans les conditions étudiées par Sotrichos, relativement à celles testées par Laduye (2 kPa ; T ∈ [600 ; 1100] °C). En effet, ce dernier ne détecte pas une quantité significative de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en sortie de réacteur à partir de SiHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

- Enfin, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>•, pouvant être formé à la suite de la dissociation de la liaison Si-C de VTS. Cette espèce peut être à l'origine de la formation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> observés en sortie de réacteur. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>• présente un coefficient de collage similaire à celui de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et peut donc être considéré comme l'un des précurseurs effectifs de dépôt de carbone [21,24].

### • Comparaison avec la littérature

En considérant que le dépôt riche en carbone provient des espèces citées précédemment, l'énergie d'activation mesurée en régime RCC1 peut être comparée à celle du dépôt de pyrocarbone à partir de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mesurée par Tesner à pression atmosphérique (Tableau 9.3) [25].

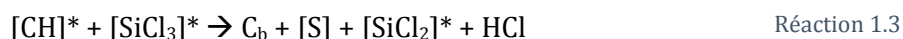
Espèces	E <sub>a</sub> [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	138
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	155

Tableau 9.3 : Energies d'activation associées à la CVD de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [25].

Les valeurs d'énergie d'activation du tableau précédent pour le dépôt de pyrocarbone sont inférieures à 250 kJ.mol<sup>-1</sup>. Il semble donc que le mécanisme de dépôt de carbone en régime RCC1 ne soit pas le même que celui intervenant dans les travaux de Tesner.

Cet écart peut provenir de conditions expérimentales différentes vis-à-vis de l'étude réalisée par Tesner. L'utilisation d'une pression plus importante peut en effet être responsable d'un changement de mécanisme de dépôt.

Il est également probable que la présence d'espèce chlorosiliciées favorise un autre mécanisme de dépôt. Sotirchos et al. ont observé une augmentation de la vitesse de dépôt de carbone en présence d'espèce chlorosiliciées lors de l'utilisation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> et de CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Ces travaux proposent la réaction suivante pour expliquer ce phénomène :



Où [ ]\* désigne une molécule adsorbée ; [S] désigne un site vacant et C<sub>b</sub> traduit l'intégration de C au sein des atomes formant le dépôt. Ce modèle n'explique toutefois pas ce qu'il advient du [SiCl<sub>2</sub>] adsorbé lors de la formation du carbone [26]. Ainsi adsorbé, on s'attend à ce que [SiCl<sub>2</sub>] participe au dépôt de silicium (Si<sub>b</sub>), ce qui n'est pas pris en compte dans ce modèle.

Plus vraisemblablement, l'augmentation de la vitesse de dépôt de carbone en présence d'espèces chlorosiliciées peut être expliquée par la présence de mécanismes radicalaires liés à la chimie du chlore. Ces réactions favorisent la formation de radicaux Cl•, très réactifs en phase homogène, à partir desquels sont créés des précurseurs effectifs de carbone tels que CH<sub>3</sub>• [27,28]. Laduye a également montré que les mécanismes réactionnels de la phase carbonée sont liés à ceux de la phase chlorosiliciée par l'intermédiaire de H•. En effet, l'hydrogène atomique est généralement formé à partir de réactions entre hydrocarbures et consommé par les réactions entre espèces chlorosiliciées, modifiant ainsi l'équilibre entre ces deux types de molécules [8].

## 2. Transition carbone/carbure de silicium et hystérésis

À partir de VTS/H<sub>2</sub>, à 2 kPa, l'augmentation de la température entre 975 et 1000 °C permet de passer d'un dépôt riche en carbone libre à du carbure de silicium pur, au sein du régime RCC2. Laduye fait le même constat entre 1000 et 1025 °C pour SiHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> à C/Si = 3. Il l'explique par un changement de réactivité homogène de la phase siliciée à haute température, favorisant la formation de SiCl<sub>2</sub>, précurseur effectif de silicium [8].

Dans le cas de VTS/H<sub>2</sub>, l'origine de cette transition semble toutefois plus complexe, du fait de l'observation d'un cycle d'hystérésis lors de la montée ou descente en température entre les domaines RCC1 et RCC2 (ou RCC2<sub>bis</sub> à 10 kPa). Elle semble dans ce cas davantage liée à un processus hétérogène. Cette explication est cohérente avec le fait que l'évolution des espèces gazeuses en sortie de réacteur demeure la même lorsque la température augmente ou diminue.

Dans une série de publications traitant de la CVD à partir de mélanges MTS/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, Sotirchos et Kostjuhin observent une transition C/SiC très similaire à celle présentée ci-dessus, mettant également en jeu une hystérésis de la vitesse de dépôt et de la composition chimique. Ils associent ce phénomène à des variations de la température (voir Figure 40.3) et de la teneur en HCl du mélange initial. Ils expliquent ce résultat par l'existence de plusieurs états stationnaires métastables de dépôt pour une condition donnée. Ces auteurs présentent un diagramme de la fraction molaire de HCl en fonction de la température délimitant les régions pour lesquelles ce phénomène est observé [26,29–31].

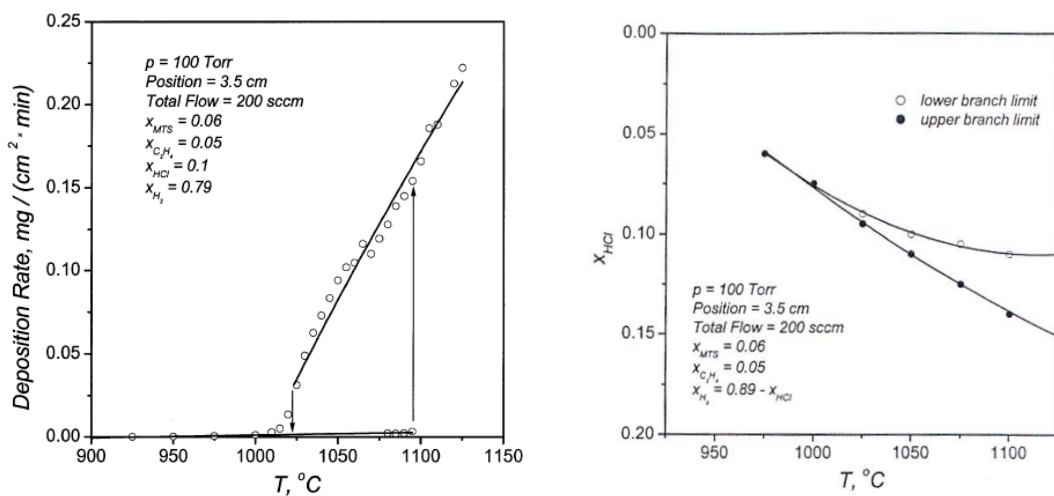


Figure 40.3 : Issue de [29]. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température (à gauche) et diagramme d'existence de l'Arrhenius en fonction de la teneur molaire initiale en HCl et de la température (à droite) pour le système CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> [29].

Leurs travaux montrent de plus que lors de l'augmentation de la teneur en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> du mélange initial, le dépôt de carbone libre conduit à une forte diminution de la vitesse de dépôt (Figure 41.3).

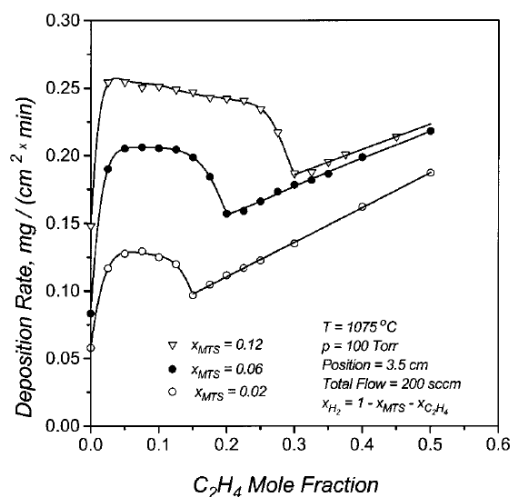


Figure 41.3 : Issue de [29]. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la teneur molaire initiale en  $C_2H_4$  pour le système  $CH_3SiCl_3/C_2H_4/HCl/H_2$  [29].

Ce résultat rappelle la chute de la vitesse de dépôt mesurée à 1000 °C lors de l'ajout de 0,025%<sub>mol</sub> de  $C_2H_4$  et  $C_2H_2$  au mélange initial (Figure 22.3 et Figure 23.3). Sotirchos et Kostjuhine expliquent que le dépôt de carbone  $sp^2$  inhibe celui de SiC. Ceci peut justifier la faible vitesse de dépôt observé aux conditions pour lesquelles le dépôt formé est riche en carbone (RCC1 avec VTS/ $H_2$ , et VTS/Ar).

Le passage d'un dépôt riche en carbone à celui de carbure de silicium pur dans les travaux de Sotirchos et al. est expliqué sur la base d'interactions entre des mécanismes hétérogènes de dépôts de SiC et de carbone. Ce modèle met en avant une compétition entre les sites d'adsorption de  $SiCl_2$  et de  $C_2H_4$  pouvant expliquer l'hystérésis.

Sur la base des résultats présentés dans ce mémoire et issus de leurs travaux, ce modèle peut être détaillé en considérant trois effets :

#### (a) Le rôle de HCl.

Sotirchos et al. remarquent qu'en l'absence de HCl, aucun phénomène d'hystérésis n'est mis en évidence à partir de  $CH_3SiCl_3/C_2H_4/H_2$ . Ils montrent de plus que, pour un ajout conséquent de HCl dans le mélange initial (> 10%<sub>mol</sub>), la vitesse de dépôt décroît fortement. Ce fait résulte d'un blocage des sites d'adsorption des espèces chlorosiliciées. En effet, Schulberg et al. ont démontré que HCl participe à une forte inhibition de la vitesse de croissance de SiC [32], ce qui est également observé dans d'autres travaux de la littérature [1,33–37]. Ainsi, la diminution de la vitesse de dépôt observée en régime RCC2, lors de l'augmentation de la pression partielle de  $SiHCl_3$  dans le mélange VTS/ $H_2$ , peut résulter d'une plus forte production de HCl en phase gazeuse (vérifiée expérimentalement – voir annexe 4.3).

Inversement, comme vu en C.1., le chlore peut permettre de catalyser le dépôt de carbone par des mécanismes radicalaires dans le régime RCC1.

Ainsi, lors de la montée en température, les atomes de chlore adsorbés sur les sites de silicium satureront la surface de dépôt et inhiberont la formation de SiC [12], alors que la phase carbonée, très réactive en présence de  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$  et HCl, contribue à un fort enrichissement en carbone dans le solide. Lors de la redescende en température, la surface n'est plus recouverte de chlore du fait de la désorption de ce dernier à plus haute température : SiC peut alors se former. L'apparition de l'hystérésis en fonction de la pression est à relier à la concentration de HCl formé. Il a notamment été montré en Figure 46.3 qu'à 5 et 10 kPa, la teneur de HCl mesurée en sortie de réacteur, relativement à celle de VTS injecté, est plus importante qu'à 2 kPa. De plus, la présence de chlore

et de silicium a été mise en évidence au sein du dépôt riche en carbone réalisé en surface du substrat après un essai de CVD en régime RCC1 (A.1.ii.).

Outre le rôle possible de HCl, celui de la phase gazeuse carbonée n'est pas à négliger dans l'apparition de ce phénomène. En effet, en présence d'un simple mélange MTS/HCl/H<sub>2</sub>, l'apparition d'états stationnaires multiples et d'un dépôt riche en carbone n'a pas été mise en évidence par Sotirchos et al. Ces derniers constatent leurs existences uniquement pour un domaine restreint de concentration en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> injecté. Il est donc nécessaire d'avoir une phase carbonée réactive pour observer ce phénomène.

### (b) Le rôle de la nature chimique de la surface de dépôt.

On peut supposer que le coefficient d'adsorption des espèces chlorosiliciées est très faible sur une surface composée de carbone de type sp<sup>2</sup> (déposée à basse température) et au contraire beaucoup plus élevée sur une surface de SiC de type sp<sup>3</sup> (déposée à haute température). Ainsi en régime RCC1, la croissance de couches de carbone hexagonal serait susceptible d'entraver l'adsorption du précurseur effectif de silicium, du fait d'une configuration de surface différente de celle de SiC. La nature de la surface du substrat étant différente lors de la montée et la descente en température, elle peut être à l'origine du phénomène d'hystérésis observé.

### (c) La nature des précurseurs effectifs de dépôt.

Sukkaew et al. ont constaté, au travers de calculs ab initio, que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> s'adsorbe sur une surface de 4H-SiC(0001) en conservant ses deux atomes de carbone liés selon une géométrie particulière différente de celle obtenue avec C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ou CH<sub>3</sub>• [22]. Di Felice et al. effectuent le même type de calcul pour l'adsorption de l'acétylène en considérant cette fois une surface de Si(100) et de Si(111). Les résultats qu'ils obtiennent sont similaires à ceux de Sukkaew. Ces auteurs ajoutent que la stabilité de la liaison C-C de la molécule adsorbée peut être à l'origine d'une inhibition de la croissance de SiC [38]. Il est alors probable qu'une espèce chlorosiliciée telle que SiCl<sub>3</sub>•, de géométrie sp<sup>3</sup>, dont provient SiHCl<sub>3</sub> en sortie de réacteur, ne puisse pas s'adsorber aussi facilement sur un site où C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est fixé que sur des surfaces résultant de l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ou CH<sub>3</sub>•. Des analyses IRTF réalisées lors des dépôts sur des substrats présentant des rapports S/V différents montrent de plus que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> semblent être davantage consommé par les réactions hétérogènes en régime RCC1, confirmant l'hypothèse qu'il s'agit bien d'un précurseur effectif de carbone dans ce domaine (voir annexe 3.3).

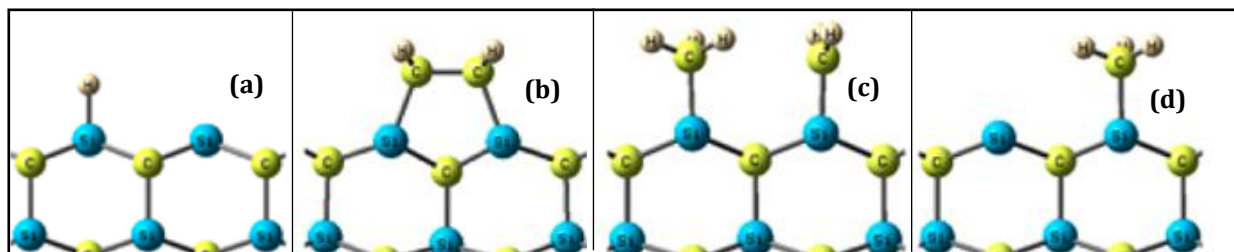


Figure 42.3 : Issue de [22]. (a) Site d'adsorption initial ; Géométrie prédite par les calculs ab initio suivant l'adsorption de (a) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et (d) CH<sub>3</sub>• [22].

Dans le cas du mécanisme proposé pour expliquer le dépôt riche en carbone en régime RCC1, la surface est différente de celles considérées dans les calculs de Sukkaew et al. et de Di Felice et al.. En effet, dans ce travail, elle peut être composée d'atomes de carbone en surface ou d'atomes de silicium liés à du chlore, susceptibles de modifier le mécanisme d'adsorption des précurseurs effectifs de carbone.

Lors de l'augmentation de la température, l'apparition d'un précurseur carboné ou chlorosilicié capable de s'adsorber sur un site de carbone  $sp^2$  ayant une géométrie différente de celle de  $C_2H_2$  peut permettre de modifier la surface d'adsorption pour la rendre compatible avec le précurseur effectif de silicium, et favoriser ainsi le dépôt de SiC.

Ainsi, il a été vu que la teneur en  $C_2H_4$  augmente fortement avec la température en régime RCC1 et que cette espèce peut alors participer au dépôt de carbone, selon une géométrie d'adsorption différente de celle de  $C_2H_2$  (Figure 42.3), qui permettrait aux espèces chlorosiliciées de réagir plus facilement en surface.

De même,  $SiCl_2$ , de géométrie  $sp^2$ , formé à plus haute température, est susceptible d'être adsorbé plus aisément sur une surface de géométrie similaire composée de  $[C_2H_2]_s$ .

Ce modèle sera rediscuté en chapitre 5 vis-à-vis des résultats de modélisation de la phase homogène en zone chaude.

### 3. Régimes cinétiques

La Figure 43.3 ci-dessous montre que pour  $T > 1000$  °C, l'évolution de la vitesse de dépôt à partir de VTS- $H_2$  est très similaire à celle observée pour MTS- $H_2$  et  $SiHCl_3/C_2H_4/H_2$ . L'énergie d'activation mesurée pour ces trois systèmes pour  $T \in [1000 ; 1050]$  °C, de l'ordre de  $150 \pm 10$  kJ.mol $^{-1}$ , peut indiquer que l'étape limitante est la même pour ces deux précurseurs. Il s'agit pour MTS/ $H_2$  d'une limitation par les cinétiques hétérogènes, mise en évidence par Loumagne et al. [11].

Système	T [°C]	P [kPa]	$P_{H_2, ini}$ [kPa]	$Q_{tot}$ [sccm]	$(C/Si)_{ini}$
VTS/ $H_2$	600 - 1150	2	1,86	150	2
MTS/ $H_2$ [8]	850 - 1100	2	0,43	200	1
$SiHCl_3/C_2H_4/H_2$ [8]	600 - 1070	2	1,43	250	3

Tableau 10.3 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la température sur la CVD à partir de VTS- $H_2$  et MTS- $H_2$ .

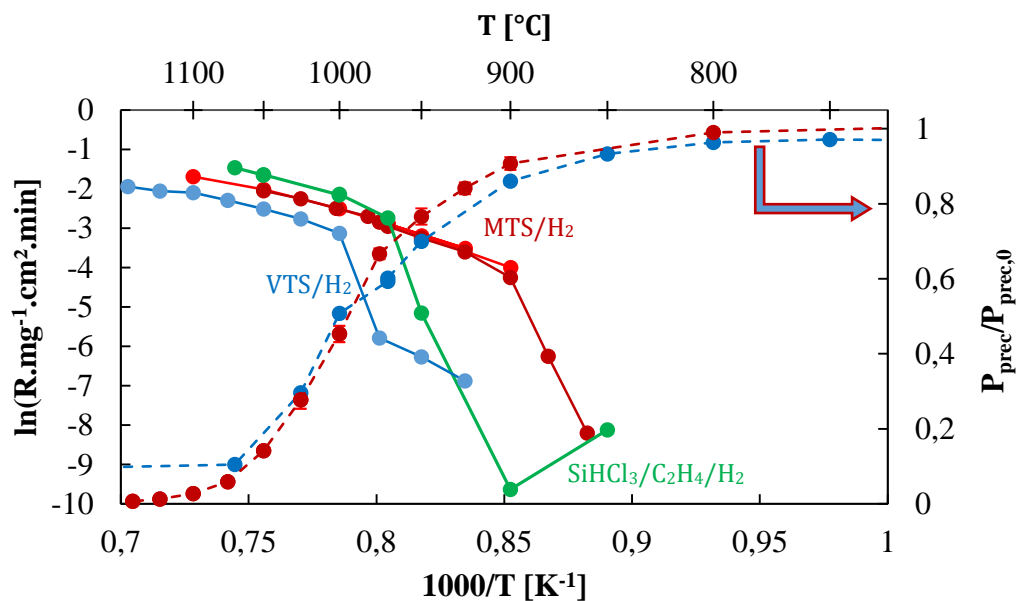


Figure 43.3 : Comparaison des courbes d'Arrhenius de MTS- $H_2$ ,  $SiHCl_3/C_2H_4/H_2$  et VTS/ $H_2$  (traits pleins) ainsi que des évolutions de  $P_{prec}/P_{prec,0}$  en fonction de la température pour les systèmes VTS- $H_2$  et MTS- $H_2$  (traits pointillés) dans les conditions du Tableau 10.3.

Pour les mélanges MTS/H<sub>2</sub>, la vitesse de dépôt plus élevée peut être liée à l'utilisation d'une pression partielle initiale en précurseur ( $P_{\text{prec, ini}}$ ) plus importante. Pour SiHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, Laduye explique les fortes vitesses de dépôt par une plus faible sensibilité à la présence de chlore adsorbé [8]. Le calcul du rendement solide du dépôt de silicium pour les trois systèmes à 1000 °C est de 14,2 %<sub>at</sub> pour MTS/H<sub>2</sub>, 27,4%<sub>at</sub> pour VTS/H<sub>2</sub> et de 30%<sub>at</sub> pour SiHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

Pour l'ensemble de ces systèmes, les précurseurs effectifs de Si sont probablement les mêmes (SiCl<sub>2</sub> et SiCl<sub>3</sub>•), ce qui n'est pas forcément le cas des précurseurs de carbone. Pour MTS/H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>• est supposé être le précurseur effectif de carbone, tandis que pour SiHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> et VTS/H<sub>2</sub>, il s'agit plus probablement de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>•.

Comme dans le cas de VTS/H<sub>2</sub>, l'augmentation de la pression pour le système MTS/H<sub>2</sub> peut faire apparaître un nouveau régime (CRR3) et conduire à un décalage des transitions entre régimes observées à basse pression vers des températures plus faibles (voir Figure 44.3). Le domaine CRR3 est associé à un changement de mécanisme en phase homogène se traduisant par la formation d'une forte quantité de HCl inhibant la vitesse de dépôt, par adsorption de chlore en surface de substrat. Ce phénomène peut avoir lieu selon les conditions de pression totale et de rapport  $(H_2/MTS)_{\text{ini}}$  injecté [11].

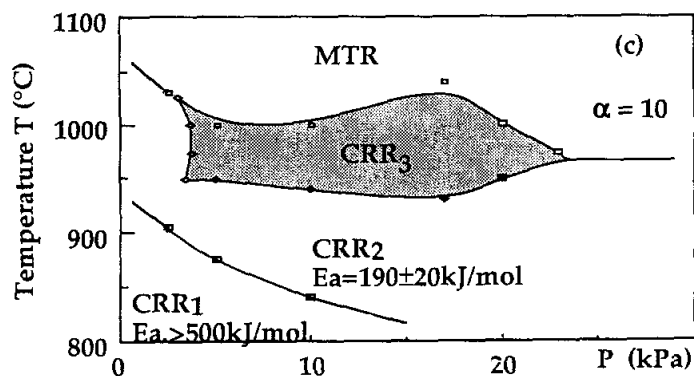


Figure 44.3 : Issue de [11]. Diagramme P-T des domaines RCC et RTM caractérisés lors de la CVD à partir de VTS-H<sub>2</sub> pour  $(H_2/VTS)_{\text{ini}} = 10$ ,  $Q_{\text{tot}} = 200$  sccm [11].

Le domaine RCC2<sub>bis</sub> observé à partir de VTS/H<sub>2</sub> haute pression ne semble pas avoir la même origine que le domaine CRR3 présenté pour le système MTS/H<sub>2</sub>.

Il a été constaté en Figure 11.3 que la vitesse de dépôt en RCC2<sub>bis</sub> diminue à mesure que le débit total augmente, c'est-à-dire lorsque le temps de séjour est diminué. Cette évolution est cohérente avec une forte diminution de la décomposition du précurseur en phase homogène liée à un temps de réaction plus court (vérifiée expérimentalement – annexe 5.3). De plus, il a été observé que les valeurs d'énergies d'activation apparentes mesurées pour la vitesse de dépôt et pour la réaction de décomposition de VTS sont les mêmes (B.2). Il est donc probable que cette réaction soit à l'origine de la limitation de la cinétique hétérogène. Le régime RCC2<sub>bis</sub> semble donc provenir davantage d'une limitation par les réactions homogènes.

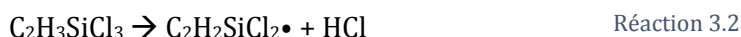
Le décalage des domaines cinétiques en fonction de la pression totale mis en évidence en Figure 12.3 est, quant à lui, dû à une augmentation du temps de séjour (selon l'équation 1.3), contribuant à une plus forte décomposition du précurseur comme observé en Figure 28.3.

En régime mixte RCC2 + RTM à 2 et 5 kPa, toutes les concentrations des espèces mesurées par IRTF en sortie de réacteur diminuent lors de l'augmentation de température à l'exception de celles de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et de HCl. A 10 kPa, seule la concentration en HCl continue de croître avec la température.

Dans ce régime, un co-dépôt de carbone libre est observé aux plus hautes températures explorées, similairement à ce qui a été observé à partir de  $\text{SiHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$  et  $\text{SiHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ . Ce carbone excédentaire semble associé à un appauvrissement des espèces chlorosiliciées participant au dépôt de silicium ainsi qu'à la formation d'hydrocarbures très réactifs en phase hétérogène comme  $\text{C}_2\text{H}_2$  ou ceux de plus fort poids moléculaire composant la voie réactionnelle C-③ proposée par Laduye [8].

#### 4. Proposition d'un mécanisme de décomposition de VTS

Les travaux de Shuman et al. proposent deux réactions de décomposition principale pour le VTS à partir d'expériences d'ionisation dans un réacteur sous vide [19]. Celles-ci sont décrites par les réactions 2.2 et 3.2 ci-dessous :



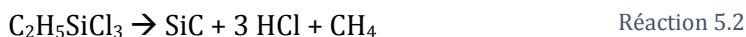
Ces réactions sont similaires à celles proposées pour la décomposition du méthyltrichlorosilane introduites en chapitre 1, et ne semblent pas dépendre de la nature du gaz diluant employé.

Toutefois, la partie B.4. a mis en avant le rôle actif de  $\text{H}_2$  sur la décomposition de VTS dès le régime RCC1, conduisant à proposer l'existence d'une réaction mettant en jeu  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$  et  $\text{H}_2$ , capable de produire des précurseurs effectifs de dépôts. L'énergie d'activation de cette réaction, calculée à partir des résultats expérimentaux, est estimée à  $280 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

$\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$  étant une molécule insaturée, l'une des réactions probables entre  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$  est la suivante :



La formation de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$  n'a toutefois pas été observée en sortie de réacteur par analyse IRTF. Il existe toutefois quelques articles traitant de la CVI à partir de l'éthyltrichlorosilane (ETS). Ces derniers mentionnent très souvent la Réaction 5.2 pour le dépôt de SiC à partir de ce précurseur. Cette réaction mentionne l'apparition de méthane en phase gazeuse ainsi que de carbone libre. Ce carbone excédentaire en phase solide est alors présent sous la forme d'une couche générée entre le carbure de silicium et les fibres constituant le substrat [39–41].



La formation d'un tel dépôt uniquement sur la première centaine de nanomètre, indique un caractère transitoire, semblable à ceux mis en évidence lors de CVD/CVI à partir du méthyltrichlorosilane [42,43]. La justification de la formation de  $\text{CH}_4$  et de son lien avec le dépôt riche en carbone semble alors insuffisante en absence d'analyse cinétique de la décomposition de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ . Il n'est donc pas exclu que  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$  soit formé à partir de VTS et contribue au dépôt de SiC, en considérant que cette espèce réagit totalement en phase gazeuse pour former  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{SiHCl}_3$ . Il est probable également qu'il existe d'autres réactions entre VTS et un intermédiaire gazeux formé en présence de  $\text{H}_2$  contribuant en la formation de SiC et de carbone  $\text{sp}^2$  lors de la CVD à partir de VTS/ $\text{H}_2$ .

En l'absence d'hydrogène, l'énergie d'activation associée à la décomposition de VTS mesurée expérimentalement, est modifiée et vaut alors  $350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette réaction peut être similaire à celles connues pour le MTS, telles que la dissociation de la liaison Si-C, ou l'élimination de HCl, décrites en Réaction 2.2 et Réaction 3.2.

Les produits formés en sortie de réacteur à partir de VTS/Ar sont alors  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ .

$\text{SiCl}_4$  semble provenir uniquement du mécanisme associé à la décomposition de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$  en absence d'hydrogène. En effet, il apparaît à la même température pour les mélanges VTS/Ar et VTS/ $\text{H}_2$  et évolue de la même façon entre 1000 et 1050 °C. On constate toutefois une diminution de sa teneur dans le régime RCC2 + RTM, lors de l'utilisation de  $\text{H}_2$  comme gaz diluant, du fait probablement de la consommation importante d'espèces siliciées. En revanche, sa concentration continue de croître avec l'augmentation de la température pour  $T > 1050$  °C avec VTS/Ar.

## Conclusion

L'étude expérimentale du système VTS/ $\text{H}_2$  a mis en évidence trois domaines cinétiques RCC1, RCC2 et RCC2<sub>bis</sub>, ainsi qu'un domaine mixte (RCC2 + RTM). Les caractéristiques de chacun de ces régimes sont les suivantes :

- RCC1 : Formation d'un dépôt riche en carbone à une vitesse faible et présentant une énergie d'activation apparente de 250  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La couche formée est supposée provenir de la formation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_3\bullet$ , très réactifs en phase hétérogène.
- RCC2 : Le dépôt est composé de SiC pur et est formé à une vitesse bien supérieure à celle mesurée en régime RCC1. L'énergie d'activation apparente liée aux réactions de surface est alors de 150  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et similaire à celle décrite pour MTS/ $\text{H}_2$  ou  $\text{SiHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$  pour la formation de SiC.
- RCC2<sub>bis</sub> : Ce domaine est également associé à un dépôt de carbure de silicium, mais il correspond à une énergie d'activation plus grande et des vitesses de dépôts plus faibles, probablement dues à une faible décomposition de VTS limitant la cinétique hétérogène. Ce domaine est observé uniquement à la plus forte pression testée (10 kPa) et est suivi par le régime RCC2 à plus haute température.
- RCC2 + RTM : Il s'agit d'un régime mixte où la vitesse de dépôt dépend à la fois de la température et du débit total. L'énergie d'activation dans ce domaine diminue à mesure que la température augmente, signifiant une contribution plus importante du régime RTM vis-à-vis de RCC2. Un co-dépôt de carbone peut être formé lorsque la température est trop élevée, qui peut provenir d'un appauvrissement de la phase siliciée très réactive ou d'une forte teneur en  $\text{C}_2\text{H}_2$  du mélange gazeux formé.

Un phénomène d'hystérésis a été mis en évidence à 5 kPa (resp. 10 kPa) entre les régimes RCC1 et RCC2 (resp. RCC2<sub>bis</sub>), qui semble lié aux réactions hétérogènes. Il est supposé provenir soit d'une différence d'adsorption de chlore en surface de substrat, inhibant le dépôt de SiC, soit d'une configuration différente des adsorbats formés lors du dépôt de carbone à basse température et de SiC à plus haute température (Figure 45.3).



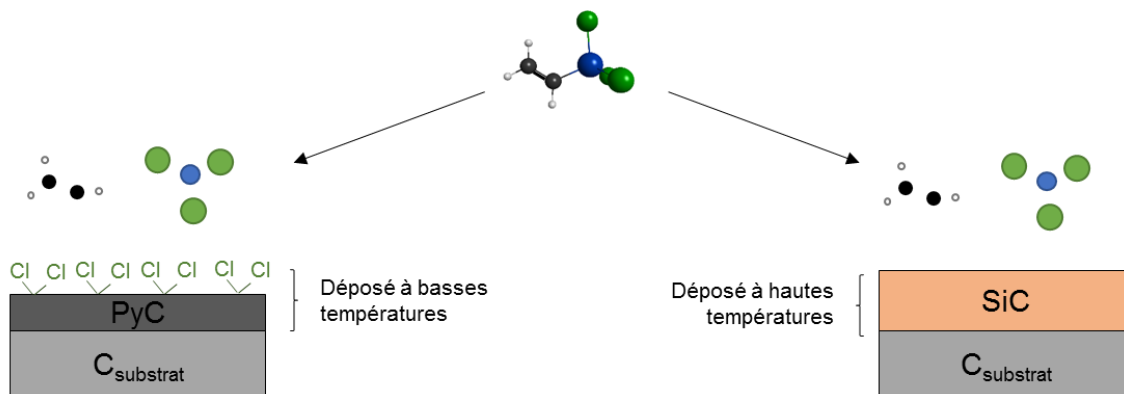


Figure 45.3 : Schéma des surfaces de dépôt rencontrées par les précurseurs effectifs de carbone et silicium lors de la montée en température et de la descente en température dans la région délimitant le phénomène d'hystérésis.

La pertinence de ces deux mécanismes pourrait être jugée en comparant les vitesses de dépôt et la nature du solide formé lors de la CVD de SiC dans une condition où le phénomène d'hystérésis a été observé, pour deux substrats présentant des surfaces de dépôt différentes. Le premier pourrait être un échantillon de graphite dense, type HOPG ou ayant éventuellement subi une étape de pré-dépôt de pyrocarbone à partir de  $C_2H_2/H_2$ . Le second serait un substrat de SiC pur, très cristallisé et de structure cubique. En fonction du dépôt formé sur ces deux substrats, à condition fixée, la pertinence de l'hypothèse 1 pourra être évaluée. Le rôle de HCl peut quant à lui être étudié en considérant l'influence de sa pression partielle sur le dépôt dans les régimes cinétiques mis en évidence pour le VTS.

Enfin, il a été constaté que le gaz diluant joue un rôle important sur le mécanisme de décomposition du précurseur et la nature du solide qui en résulte. Des réactions de consommation de VTS ont alors été proposées sur la base de ces résultats et des réactions connues pour le MTS. Le calcul ab initio des constantes cinétiques associées à ces dernières devrait permettre de valider ou non leur importance dans le processus de dépôt.

Ces réactions doivent également permettre la construction d'un modèle chimique permettant la prédiction des espèces gazeuses produites pendant le procédé, afin d'avoir une description plus fine des éventuels précurseurs de dépôt formés dans les conditions explorées.

## Références

- [1] F. Loumagne, CVD du carbure de silicium à partir de  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$  : processus homogènes et hétérogènes : caractérisation microstructurale, Bordeaux 1, 1993. <http://www.theses.fr/1993BOR10643> (accessed June 29, 2018).
- [2] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, Gravimetric Investigation of the Deposition of SiC Films Through Decomposition of Methyltrichlorosilane, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3834–3844. doi:10.1149/1.2048421.
- [3] M. Placide, Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium, Bordeaux 1, 2007. <http://www.theses.fr/2007BOR13442> (accessed March 15, 2018).
- [4] S. Schamm, A. Mazel, D. Dornignac, J. Sévely, HREM identification of “one-dimensionally-disordered” polytypes in the SiC (CVI) matrix of SiC/SiC composites, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2 (1991) 59–73. doi:10.1051/mmm:019910020105900.
- [5] S. Shinozaki, K.R. Kinsman, Aspects of “one dimensional disorder” in silicon carbide, *Acta Metallurgica.* 26 (1978) 769–776. doi:10.1016/0001-6160(78)90027-5.
- [6] I. Berdoyes, Etude et modulation des interactions chimiques pour l’élaboration d’un composite à matrice SiC par RMI, Université de Bordeaux, 2018.
- [7] Y. Wang, M. Sasaki, T. Hirai, Density and microstructure of CVD SiC-C nanocomposites, *J Mater Sci.* 26 (1991) 6618–6624. doi:10.1007/BF02402654.
- [8] G. Laduye, CVD du carbure de silicium à partir du système  $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}/\text{C}_y\text{H}_z/\text{H}_2$  : étude expérimentale et modélisation, phdthesis, Université de Bordeaux, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01477657/document> (accessed December 12, 2017).
- [9] F. Yan, Y.D. Zheng, P. Chen, L. Sun, S.L. Gu, SiC heteroepitaxial growth by low pressure chemical vapor deposition on Si(111) substrates, *Optical Materials.* 23 (2003) 113–116. doi:10.1016/S0925-3467(03)00070-3.
- [10] C.E. Morosanu, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, Elsevier, 1990.
- [11] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from  $\{\text{CH}_3\text{SiCl}_3\}/\{\text{H}_2\}$  gas precursor, *Journal of Crystal Growth.* 155 (1995) 198–204. doi:10.1016/0022-0248(95)00180-8.
- [12] A. Josiek, CVD dans le système  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ : cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC+Si, modélisation, Bordeaux 1, 1995. <http://www.theses.fr/1995BOR10613> (accessed August 23, 2018).
- [13] J. Chin, P.K. Gantzel, R.G. Hudson, The structure of chemical vapor deposited silicon carbide, *Thin Solid Films.* 40 (1977) 57–72. doi:10.1016/0040-6090(77)90103-1.
- [14] J. Hu, R. Jia, B. Xin, B. Peng, Y. Wang, Y. Zhang, Effect of Low Pressure on Surface Roughness and Morphological Defects of 4H-SiC Epitaxial Layers, *Materials (Basel).* 9 (2016). doi:10.3390/ma9090743.
- [15] C. Eaborn, J.M. Simmie, I.M.T. Davidson, The thermolysis of ethyltrichlorosilane and ethyltrimethylsilane, *Journal of Organometallic Chemistry.* 47 (1973) 45–51. doi:10.1016/S0022-328X(00)92838-9.

- [16] P. Drieux, Elaboration de tubes épais de SiC par CVD pour applications thermostructurales, Bordeaux 1, 2013. <http://www.theses.fr/2013BOR15203> (accessed March 15, 2018).
- [17] W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part II: Composition of the Gas Phase and the Deposit, *Chem. Vap. Deposition*. 7 (2001) 173–181. doi:10.1002/1521-3862(200107)7:4<173::AID-CVDE173>3.0.CO;2-X.
- [18] D.E. Cagliostro, S.R. Riccitiello, M.G. Carswell, Analysis of the Pyrolysis Products of Dimethyldichlorosilane in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide in Argon, *Journal of the American Ceramic Society*. 73 (1990) 607–614. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb06560.x.
- [19] N.S. Shuman, A.P. Spencer, T. Baer, Experimental Thermochemistry of SiCl<sub>3</sub>R (R = Cl, H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, SiCl<sub>3</sub>), SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, and SiCl<sub>3</sub><sup>•</sup>, *The Journal of Physical Chemistry A*. 113 (2009) 9458–9466. doi:10.1021/jp9054186.
- [20] E. López-Honorato, P.J. Meadows, J. Tan, P. Xiao, Control of stoichiometry, microstructure, and mechanical properties in SiC coatings produced by fluidized bed chemical vapor deposition, *Journal of Materials Research*. 23 (2008) 1785–1796. doi:10.1557/JMR.2008.0220.
- [21] G.M. Petrov, J.L. Giuliani, Model of a two-stage rf plasma reactor for SiC deposition, *Journal of Applied Physics*. 90 (2001) 619–636. doi:10.1063/1.1373701.
- [22] P. Sukkaew, Ö. Danielsson, O. Kordina, E. Janzén, L. Ojamäe, Ab Initio Study of Growth Mechanism of 4H-SiC: Adsorption and Surface Reaction of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, and CH<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 1249–1256. doi:10.1021/acs.jpcc.6b11085.
- [23] C.J. Mogab, H.J. Leamy, Conversion of Si to epitaxial SiC by reaction with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 11.
- [24] Ö. Danielsson, A. Henry, E. Janzén, Growth rate predictions of chemical vapor deposited silicon carbide epitaxial layers, *Journal of Crystal Growth*. 243 (2002) 170–184. doi:10.1016/S0022-0248(02)01486-0.
- [25] P.A. Tesner, Kinetics of pyrolytic carbon formation, in: Moscow, URSS, 1984.
- [26] S.V. Sotirchos, I.M. Kostjuhin, SiC and C codeposition from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mixtures, *Proc Int Conf Chem Vap Depos. 13th* (1996) 733–738.
- [27] C. Pan, C.J. Chu, J.L. Margrave, R.H. Hauge, Chlorine-Activated Diamond Chemical Vapor Deposition, (n.d.) 4.
- [28] C.A. Rego, R.S. Tsang, P.W. May, M.N.R. Ashfold, K.N. Rosser, Gas-phase composition measurements during chlorine assisted chemical vapor deposition of diamond: A molecular beam mass spectrometric study, *Journal of Applied Physics*. 79 (1996) 7264–7273. doi:10.1063/1.361443.
- [29] I.M. Kostjuhin, S.V. Sotirchos, Multiplicity of steady states in the codeposition of silicon carbide and carbon, *AIChE Journal*. 48 (2002). doi:10.1002/aic.690481218.
- [30] I.M. Kostjuhin, S.V. Sotirchos, Codeposition of SiC and C from Mixtures of Methyltrichlorosilane and Ethylene in Hydrogen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2586–2596. doi:10.1021/ie000960u.

- [31] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, Steady-State Multiplicity Phenomena in the Deposition of Silicon Carbide, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3908–3919. doi:10.1149/1.1838892.
- [32] M.T. Schulberg, M.D. Allendorf, D.A. Outka, The Interaction of HCl With polycrystalline  $\beta$ -SiC: Evidence for a Site-Blocking Mechanism for HCl Inhibition of SiC CVD, *MRS Online Proceedings Library Archive*. 410 (1995). doi:10.1557/PROC-410-471.
- [33] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane, *Journal of Materials Research*. 14 (1999) 3397–3409. doi:10.1557/JMR.1999.0460.
- [34] D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, J. Sevely, Chlorine and oxygen inhibition effects in the deposition of SiC-based ceramics from the Si-CH<sub>3</sub>-Cl system, *Journal of the European Ceramic Society*. 15 (1995) 81–88. doi:10.1016/0955-2219(95)91303-6.
- [35] C. Cavallotti, Reactivity of Silicon Surfaces in the Presence of Adsorbed Hydrogen and Chlorine, *Chem. Vap. Deposition*. 16 (2010) 329–335. doi:10.1002/cvde.201006870.
- [36] W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part I: Deposition Rates, *Chem. Vap. Deposition*. 7 (2001) 167–172. doi:10.1002/1521-3862(200107)7:4<167::AID-CVDE167>3.0.CO;2-L.
- [37] Y. Yang, W. Zhang, Chemical vapor deposition of SiC at different molar ratios of hydrogen to methyltrichlorosilane, *J. Cent. South Univ. Technol.* 16 (2009) 730. doi:10.1007/s11771-009-0121-4.
- [38] R. Di Felice, R.D. Felice, C.A. Pignedoli, C.M. Bertoni, A. Catellani, P.L. Silvestrelli, C. Sbraccia, F. Ancilotto, M. Palumbo, O. Pulci, Ab initio investigation of the adsorption of organic molecules at Si(111) and Si(100) surfaces, *Surface Science*. 532–535 (n.d.) 982–987.
- [39] T. Noda, H. Araki, F. Abe, M. Okada, Microstructure and mechanical properties of CVI carbon fiber/ SiC composites, *Journal of Nuclear Materials*. 191–194 (1992) 539–543. doi:10.1016/S0022-3115(09)80103-7.
- [40] W. Yang, H. Araki, A. Kohyama, H. Suzuki, T. Noda, ETS-synthesized Hi-Nicalon fiber–SiC matrix composite, *Ceramics International*. 31 (2005) 47–52. doi:10.1016/j.ceramint.2004.03.033.
- [41] H. Araki, T. Noda, W. Yang, A. Kohyama, Homogeneity and flexural properties of SiC/SiC composites prepared by CVI method, *Journal of Nuclear Materials*. 307–311 (2002) 1210–1214. doi:10.1016/S0022-3115(02)01061-9.
- [42] G. Chollon, F. Langlais, M. Placide, P. Weisbecker, Transient stages during the chemical vapour deposition of silicon carbide from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>: impact on the physicochemical and interfacial properties of the coatings, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 6075–6087. doi:10.1016/j.tsf.2012.05.066.
- [43] J.J. Brennan, Interfacial studies of chemical-vapor-infiltrated ceramic matrix composites, *Materials Science and Engineering: A*. 126 (1990) 203–223. doi:10.1016/0921-5093(90)90126-N.

## Annexe 1.3 : Influence de la pression sur la phase homogène en sortie de réacteur (IRTF)

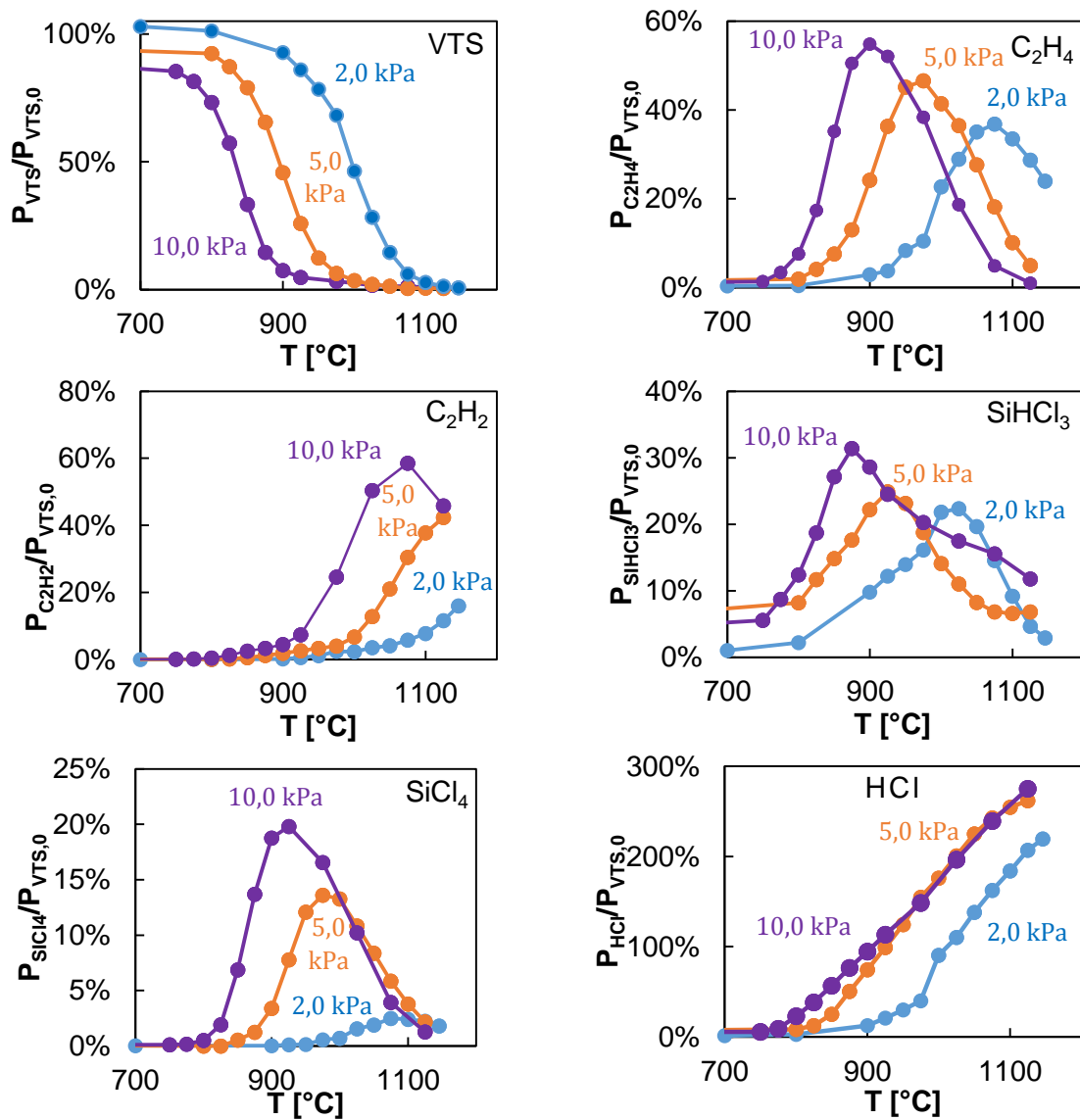


Figure 46.3 : Comparaison des rapports  $P_i/P_{VTS,0}$  mesurés par IRTF en sortie de réacteur en fonction de la température à 2 ; 5 et 10 kPa,  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  et  $Q_{tot} = 150$  sccm.

## Annexe 2.3 : Influence de la température sur la phase homogène en sortie de réacteur (IRTF)

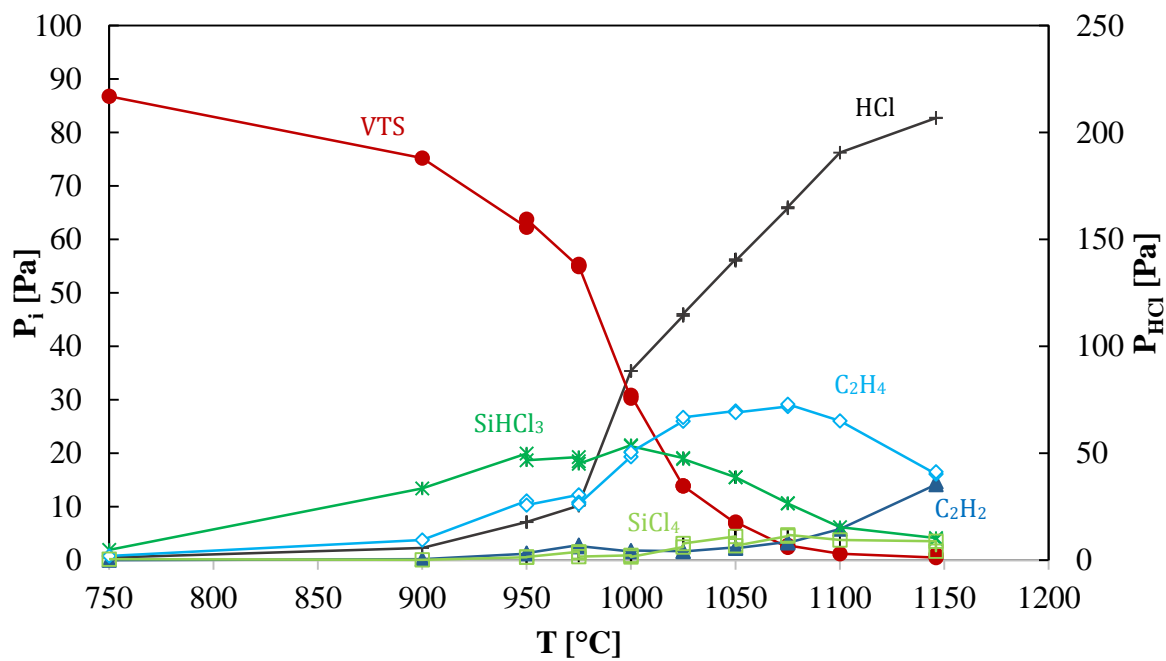


Figure 47.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction de la température à  $(H_2/VTS)_{ini} = 20$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa.

## Annexe 3.3 : Influence du rapport S/V

La dépendance de la concentration en VTS vis-à-vis de la surface réactionnelle peut être liée à trois principaux phénomènes :

- L'adsorption de VTS sur le substrat,
- La décomposition hétérogène de VTS par activation à partir de chocs sur les parois,
- Des réactions entre VTS et des sous-produits gazeux formés lors de réactions hétérogènes.

La Figure 48.3 montre qu'il y a peu de différences dans l'évolution de la phase homogène en sortie de réacteur en fonction de la température pour les deux rapports surface/volume testés.

Parmi les écarts notables, la quantité de HCl formée est plus importante lors de l'utilisation d'un substrat ayant un rapport surface/volume élevé, ce qui peut être corrélé à un taux de décomposition de VTS légèrement plus important entre 925 et 1000 °C. De même, pour cet intervalle de température, la teneur en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> semble plus forte tandis que celle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> semble diminuer lorsque S/V augmente en RCC1 (Figure 48.3). Au-delà de 1000 °C, l'effet du rapport S/V est plus négligeable.

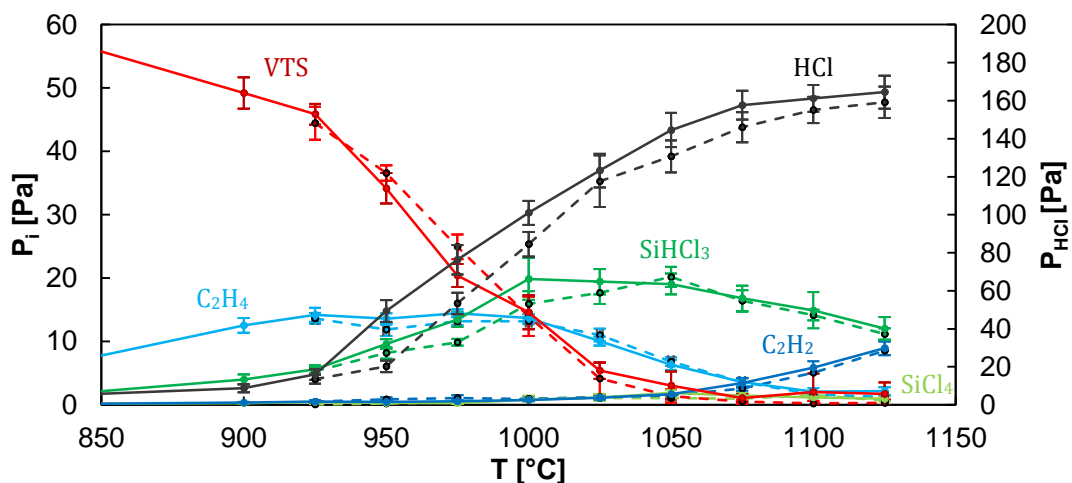


Figure 48.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur pour un rapport S/V = 3,1 cm<sup>-1</sup> (traits pleins) et S/V = 1,2 cm<sup>-1</sup> (traits pointillés) en fonction de la température à  $(H_2/VTS)_{ini} = 30$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa.

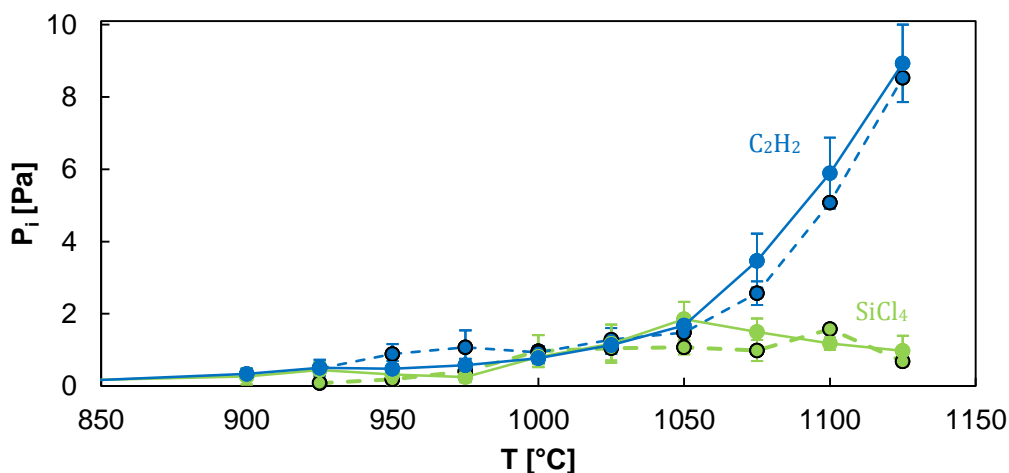


Figure 49.3 : Evolution des pressions partielles de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et SiCl<sub>4</sub> observées par IRTF en sortie de réacteur pour un rapport S/V = 3,1 cm<sup>-1</sup> (traits pleins) et S/V = 1,2 cm<sup>-1</sup> (traits pointillés) en fonction de la température à  $(H_2/VTS)_{ini} = 30$  ;  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa.

### Annexe 4.3 : Influence de $P_{\text{SiHCl}_3, \text{ini}}$ sur la phase homogène en sortie de réacteur (IRTF)

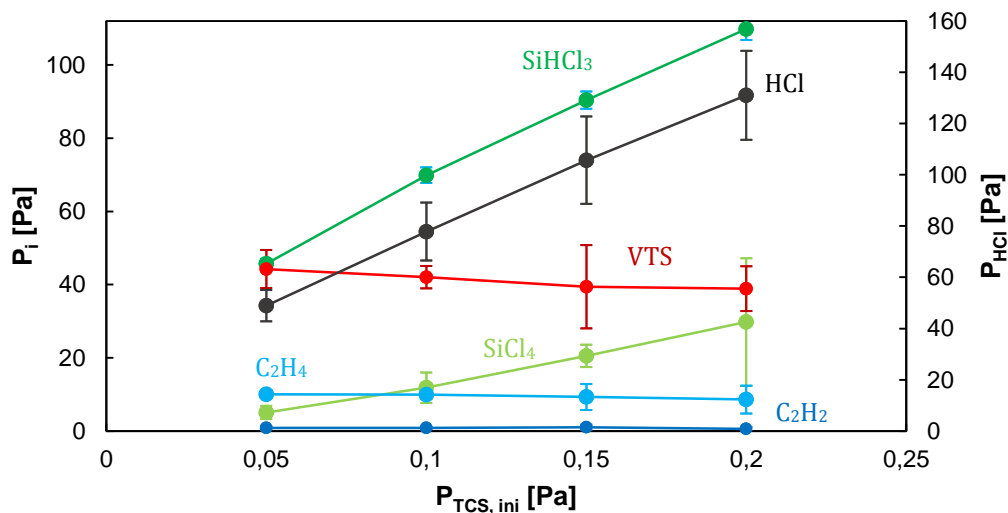


Figure 50.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction de celle de  $\text{SiHCl}_3$  envoyée à  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 20$  ;  $Q_{\text{tot}} = 205 \text{ sccm}$  ;  $P = 2,0 - 2,2 \text{ kPa}$  et  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .



### Annexe 5.3 : Influence du débit total sur la phase homogène en sortie de réacteur (IRTF) en RCC2<sub>bis</sub>

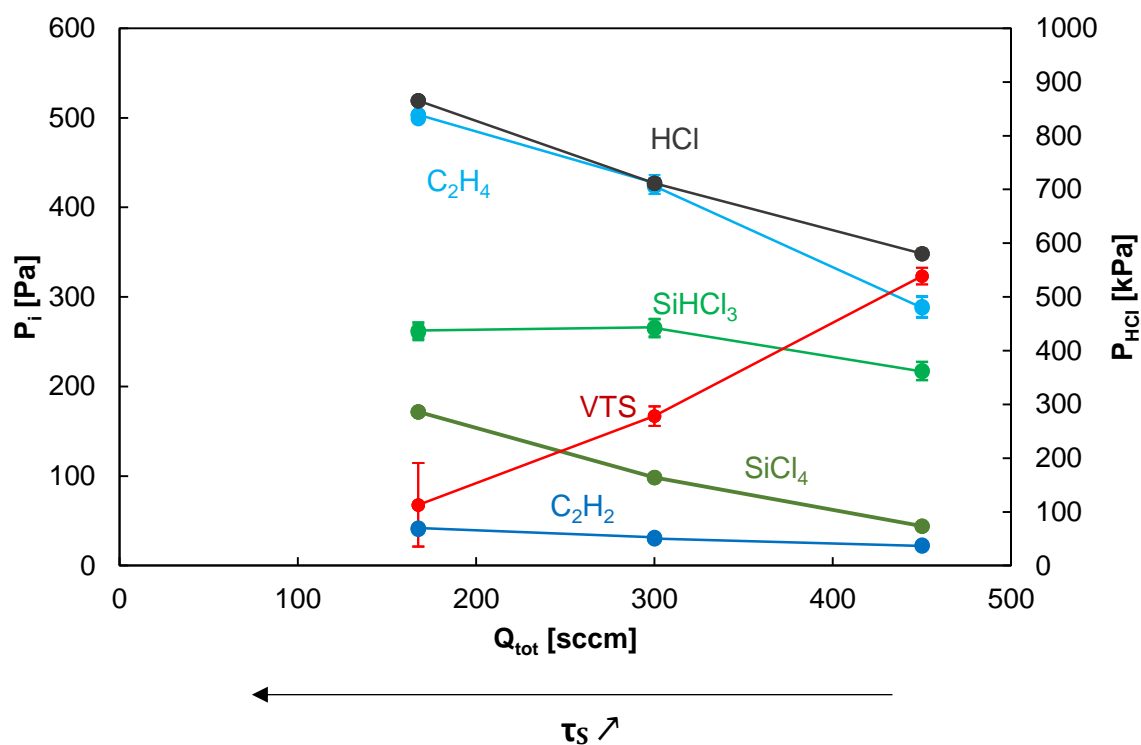


Figure 51.3 : Evolution de la pression partielle des espèces gazeuses principales observées par IRTF en sortie de réacteur en fonction du temps de séjour à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$  ;  $P = 10$  kPa ;  $T = 900$  °C.

# Chapitre 4 : Etude du méthylsilane (MS)

## Table des matières

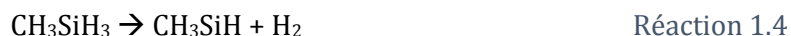
Introduction .....	134
A. Vitesses de dépôts et analyse du solide .....	135
1. Influence de la température.....	135
i. Vitesse de dépôt.....	135
ii. Composition chimique du solide .....	136
iii. Structure et texture du dépôt .....	138
2. Influence du débit total .....	141
3. Influence de la pression.....	142
i. Vitesse de dépôt.....	142
ii. Composition chimique du solide .....	144
iii. Structure et texture du dépôt .....	144
iv. Diagramme P-T .....	145
4. Influence de la dilution.....	146
i. Rôle de la pression partielle en méthylsilane.....	146
ii. Rôle du gaz diluant .....	150
B. Analyse de la phase homogène.....	151
1. Influence de la température.....	152
2. Influence de la pression.....	153
3. Influence du débit total .....	155
4. Influence du gaz diluant .....	156
5. Influence du rapport surface/volume .....	158
C. Discussion.....	158
1. Réactivité en phase homogène et hétérogène .....	158
2. Composition chimique du solide .....	160
3. Rôle du gaz diluant .....	161
4. Structure du solide .....	161
Conclusion.....	163
Références.....	165
Annexe 1.4 : Spectres Raman des dépôts formés à 2 kPa.....	169

## Introduction

Le méthylsilane (MS) appartient à la famille des précurseurs non chlorés pour le dépôt de carbure de silicium par CVD. La chimie associée à cette molécule sera donc très différente de celle mise en évidence lors du chapitre précédent.

Le comportement de ce précurseur en CVD a fait l'objet de deux principales publications écrites par Abyzov et al. [1] (en réacteur à parois chaudes) et par Johnson et al. [2] (en réacteur à parois froides). Ces travaux ont plus particulièrement décrit l'évolution de la vitesse de dépôt et la structure et à la composition du solide en fonction de la température. Les auteurs proposent des mécanismes simplifiés en phase homogène et hétérogène pour expliquer leur résultats, en se basant sur des mesures in situ de composition de la phase gazeuse ainsi que sur des articles décrivant les réactions de décomposition du précurseur [3-5].

Abyzov et al. mettent en évidence un phénomène de nucléation en phase homogène observé aux hautes températures et pressions partielles de MS. En dehors de ces conditions, ils mesurent une énergie d'activation de  $240 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indépendante de la nature du gaz diluant utilisé, et associée à une réaction unimoléculaire de décomposition du précurseur selon la Réaction 1.4.



Dans les conditions explorées, les auteurs mettent en évidence un dépôt de SiC pur.

À l'inverse, Johnson et al. constatent la présence de silicium libre sur toute la gamme de température testée, qu'ils associent à la formation de  $\text{SiH}_2$  pendant la décomposition du précurseur. Ils mesurent également une énergie d'activation de la vitesse de dépôt proche de celle d'Abyzov et al..

Ces travaux se limitent au rôle de la température sur la décomposition du précurseur, la vitesse de dépôt et la nature du solide. De même, la microstructure et la texture de SiC ne sont pas clairement caractérisées.

Il a donc été décidé de réaliser une étude plus détaillée sur l'influence de la température, mais aussi de la pression, de la dilution et du temps de séjour sur la CVD à partir de MS.

La première partie de ce chapitre s'intéressera à la vitesse de dépôt, la composition, la microstructure, la structure et la texture du solide. La seconde partie présentera l'analyse des gaz en sortie de réacteur par IRTF et leur évolution en fonction des paramètres du procédé. Enfin, la troisième partie s'efforcera de proposer un modèle pour expliquer les résultats obtenus en proposant notamment un mécanisme de dépôt s'appuyant sur les résultats de la littérature.

## A. Vitesses de dépôts et analyse du solide

### 1. Influence de la température

Les conditions choisies pour évaluer le comportement du méthylsilane en fonction de la température sont proches de celles utilisées par Abyzov et al. [1] et décrites en Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la température sur la CVD à partir de  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  (MS).

Système	T [°C]	P [kPa]	(Ar/MS) <sub>ini</sub>	Q <sub>tot</sub> [sccm]
MS/Ar	500 - 1100	0,5	50	300

#### i. Vitesse de dépôt

La dépendance de la vitesse de dépôt envers la température est présentée sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius en Figure 1.4. Trois types de régimes sont mis en évidence :

- Entre 750 et 900 °C, une augmentation linéaire de  $\ln(R)$  avec l'inverse de la température est observée. Ce comportement est caractéristique d'un domaine où la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques. L'énergie d'activation mesurée présente alors une valeur de l'ordre de 250  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ce régime sera noté RCC dans la suite.
- Entre 1000 et 1100 °C, la vitesse de dépôt est indépendante de la température. Dans cet intervalle de température, la vitesse est très probablement limitée par les transferts de masse : ce régime sera dénoté RTM.
- Entre 900 et 1000 °C, l'énergie d'activation de la vitesse de dépôt diminue progressivement lors de la montée en température. Il peut s'agir d'un régime mixte entre RTM (limitation par les transferts de masse) et RCC (limitation par les cinétiques chimiques).

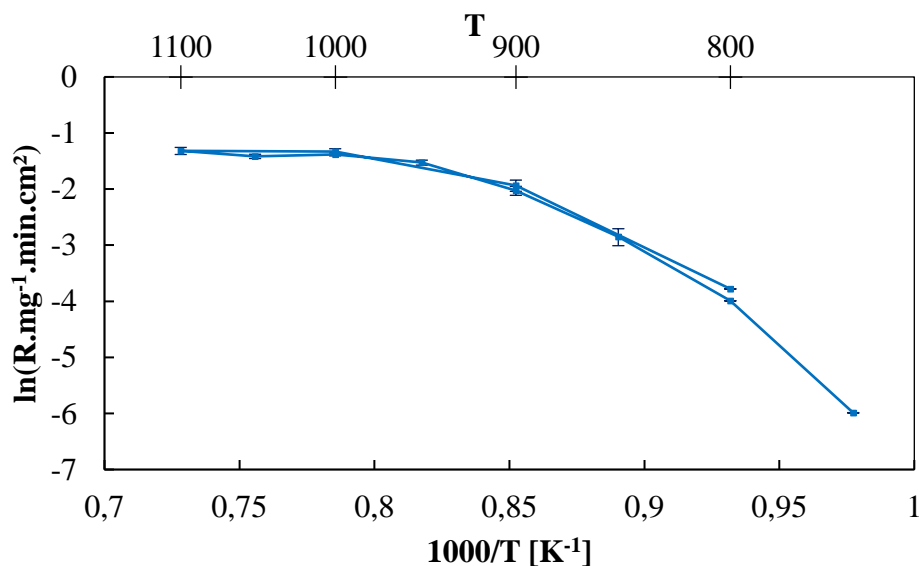


Figure 1.4 : Courbe d'Arrhenius obtenue selon les conditions du Tableau 1.4.

Les travaux de la littérature sur ce précurseur décrivent un comportement similaire à celui présenté en Figure 1.4, mettant en évidence un régime RCC présentant une énergie d'activation de l'ordre de 210 – 260  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , suivi d'un régime RTM. Les énergies d'activation et les températures de transition entre ces régimes, issues de la littérature, sont données en Tableau 2.4. L'article de Liu et al. est le seul décrivant un régime RCC ayant une énergie d'activation

d'environ 350 kJ.mol<sup>-1</sup>, lors de l'utilisation de méthylsilane dilué dans de l'hydrogène [6]. Dans les autres cas, la valeur mesurée est relativement proche de celle présentée plus haut. L'énergie d'activation plus élevée obtenue par Liu et al. est probablement liée à l'utilisation d'un réacteur RTCVD (Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition) où le substrat est chauffé à l'aide de lampes halogènes pouvant favoriser d'autres types de réactions que celles rencontrées en CVD plus classique.

Les conditions d'élaboration les plus proches de celles présentées en Tableau 1.4 sont issues des travaux d'Abyzov et al.. Ces auteurs obtiennent la même valeur d'énergie d'activation et une vitesse de dépôt légèrement plus élevée, pouvant provenir de l'utilisation de pressions totales et partielles en précurseur plus élevées. Inversement, en diminuant ces pressions, Wang, Ohshita et al. et Johnson et al. mesurent des vitesses de dépôt plus faibles [2,7,8].

De plus, il est à noter que Wang observe un changement de régime RCC/RTM à plus faibles températures qu'Abyzov et al. et que celles mesurées sur la Figure 1.4, malgré l'utilisation d'une pression totale plus faible. Ce comportement de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale diffère de ce qui est usuellement observé en CVD. En effet, la vitesse augmente généralement avec la pression totale [9] (chapitre 3). Cette différence peut provenir d'un mécanisme chimique de décomposition du précurseur distinct à basse pression, modifiant ainsi la nature des précurseurs effectifs formés, et par conséquent, la vitesse de dépôt et la température de transition RCC/RTM. Cette hypothèse peut également expliquer l'évolution de l'énergie d'activation (260 → 175 kJ.mol<sup>-1</sup>) lors de l'augmentation de la pression totale (0,6 Pa → 54 Pa) [7].

Auteurs	Type de réacteur	T [°C]	P [Pa]	(dil/MS) <sub>ini</sub>	Q <sub>tot</sub> [sccm]	R <sub>800°C</sub> [um.h <sup>-1</sup> ]	E <sub>arcc</sub> [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	T <sub>RCC/RTM</sub> [°C]
Ce travail	Parois chaudes	500 - 1100	500	50 (Ar)	300	345	240	900 - 1000
Abyzov et al.[1]	Parois chaudes	700 - 800	1400	31 (Ar)	≈ 300 - 600	500 - 800	240	> 800
Wang [7]	Parois chaudes	600 - 850	0,6 - 54	0 → MS pur	2	≈ 0,1	260	800 - 850
Johnson et al. [2]	Parois froides	700 - 1050	6,7	0 → MS pur	5	≈ 10	220	> 1050
Ohshita et al. [8]	Parois froides	650 - 850	133	99 (H <sub>2</sub> )	2000	40 - 50	210	770 - 800
Liu et al. [6]	RTCVD	700 - 1100	133	333 (H <sub>2</sub> )	500	≈ 1	350	800

Tableau 2.4 : Comparaison des conditions expérimentales d'études de CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> de la littérature et des énergies d'activations et de température de transition entre RCC et RTM associées.

## ii. Composition chimique du solide

La caractérisation de la composition chimique du solide déposé, par microsonde X (WDS) et par spectrométrie Raman est présentée en Figure 2.4. Un excès de silicium est mis en évidence à T < 900 °C ((C/Si)<sub>at</sub> < 1). De 900 à 1050 °C, il disparaît au profit de carbure de silicium pur. À la plus haute température testée (1100 °C), un surplus de carbone est mesuré par spectrométrie Raman mais non détecté par WDS. Ce résultat indique que cet excès est probablement inférieur à 1 - 2%<sub>at</sub>, c'est-à-dire compris dans l'erreur de mesure de la microsonde X.

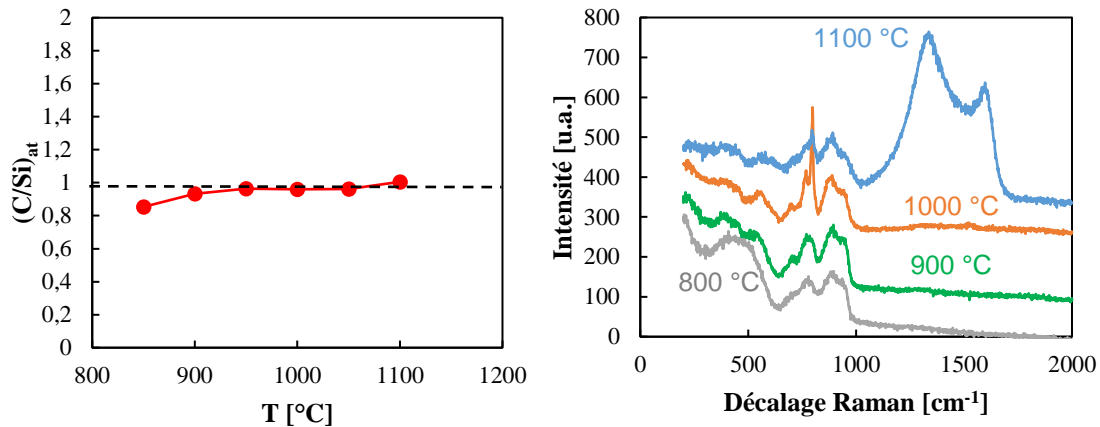


Figure 2.4 : Evolution du rapport  $(C/Si)_{at}$  en fonction de la température d'élaboration du dépôt dans les conditions du Tableau 1.4, mesuré par WDS (à gauche) et spectres Raman des dépôts à chaque température (à droite).

Une analyse complémentaire a été réalisée par spectrométrie Raman sur une fibre disposée à partir de six centimètres en amont ( $d = -6$  cm) et tout le long de la zone chaude, lors d'une élaboration dans une condition unique et bien stabilisée ( $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 0,5$  kPa ;  $T = 850$  °C). Les résultats montrent un changement de composition le long de l'axe du réacteur (Figure 3.4). En amont de la zone chaude ( $d$  tel que  $T < 840$  °C), un fort excès de silicium libre amorphe est détecté, caractérisé par une bande Raman large entre 400 et 700 cm<sup>-1</sup>. La teneur en silicium diminue dans le sens du flux gazeux tandis que la température du gaz croît de 740 à 840 °C. Ces analyses montrent, de plus, une faible cristallisation du carbure de silicium pouvant provenir de l'emploi d'une température de dépôt faible et de la présence de silicium libre limitant la croissance de  $SiC_{\beta}$  [10].

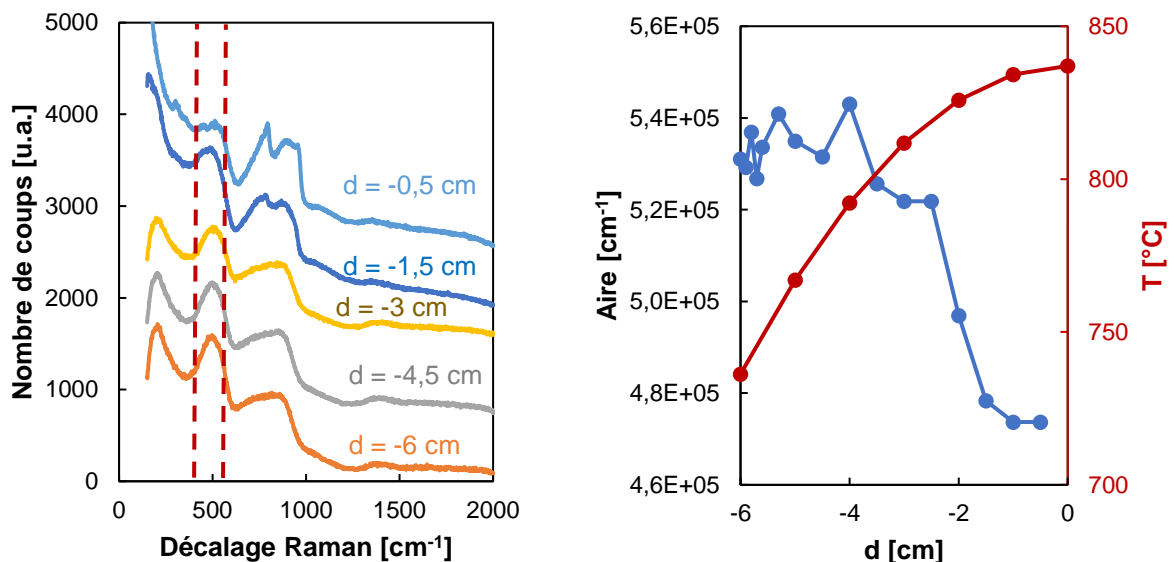


Figure 3.4 : Spectres Raman du dépôt formé à différentes positions le long d'une fibre traversant le réacteur (à gauche) ; Aire associée au silicium amorphe ( $\nu \in [400 ; 700]$  cm<sup>-1</sup>) sur les spectres Raman et température de la fibre pendant l'élaboration en fonction de la position dans le four (à droite).

Comme dans quelques travaux de la littérature [6,7,11], des caractérisations supplémentaires ont été réalisées par Spectroscopie Infrarouge intégrant un module de Réflectance Atténuée (IRTF-ATR) afin de vérifier la présence d'hydrogène. Le pic associé à la liaison Si-H, situé entre 2300 et 2400 cm<sup>-1</sup> est visible sur un échantillon élaboré à 850 °C et disparaît lorsque la température

d'élaboration est de 1000 °C. L'intensité relative de ce pic a été comparée à celle d'un échantillon amorphe de Si-N contenant environ 0,8%<sub>at</sub> d'hydrogène lié à des atomes de silicium caractérisé par des techniques nucléaires (NRA-RBS) [12]. Les résultats montrent que la teneur en liaison Si-H est faible et inférieure à 0,8%<sub>at</sub>.

Il est probable que l'hydrogène soit également couplé à un atome de carbone. La fréquence de vibration de cette liaison est située à  $\nu \in [2900 ; 3100] \text{ cm}^{-1}$ . Aucun pic visible n'est présent à cette position. L'hydrogène semble donc être uniquement lié aux atomes de silicium et présent dans le dépôt avec un pourcentage atomique inférieur à l'unité à 850 °C. De même, Abyzov et al. ainsi que Johnson et al. estiment que la teneur en hydrogène des dépôts de SiC élaborés à partir de MS/Ar à  $T > 700 \text{ °C}$  est inférieure à 1%<sub>at</sub> [1,2].

### iii. Structure et texture du dépôt

Le dépôt de SiC a été caractérisé à partir de monocouches réalisées à 850, 900 et 1000 °C.

#### i) T = 850 °C

Les coefficients de texture obtenus par Diffraction des Rayons (DRX) de la Figure 4.4 montrent que pour la température d'élaboration la plus basse, le dépôt croît préférentiellement selon l'axe  $\langle 220 \rangle$  de SiC<sub>β</sub>. Les coefficients de texture sont toutefois proches de 1, ce qui indique ainsi une grande désorientation des grains les uns par rapport aux autres.

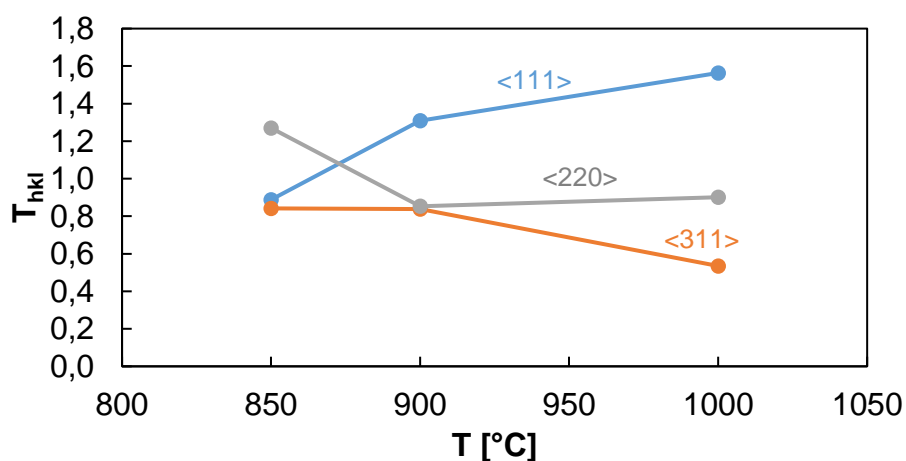


Figure 4.4 : Evolution des coefficients de texturation de SiC dans les directions  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 311 \rangle$  de SiC pour trois dépôts monocouches réalisés à plusieurs températures à  $(\text{Ar}/\text{MS})_{\text{ini}} = 50$ ,  $Q_{\text{tot}} = 300 \text{ sccm}$  ;  $P = 0,5 \text{ kPa}$ .

Les observations par microscopie électronique en transmission (MET) présentées en Figure 5.4 sont cohérentes avec les résultats de DRX. Elles montrent la présence de taches (111) à 2,52 Å de la tache centrale sur l'image en transformée de Fourier associée à la Figure 5.4.(a), présentée à la Figure 5.4.(c). La phase est donc identifiée comme du carbure de silicium cubique, qui se présente sous forme de colonnes très fines et allongées dans la direction de croissance. Ces colonnes sont de quelques dizaines de nanomètres de largeur et désorientées les unes par rapport aux autres (Figure 5.4.(a) et Figure 5.4.(b)). Elles sont entourées de grains plus petits mesurant quelques nanomètres, pouvant, dans quelques cas, être composés d'une phase différente du carbure de silicium cubique dont la distance entre les plans diffractant est de l'ordre de 3,3 Å. Il pourrait s'agir de silicium libre ( $d_{111} = 3,14 \text{ Å}$  pour le silicium) (Figure 5.4.(c) et Figure 5.4.(e)). Les plans {111} de SiC observés sur les images en haute résolution sont disposés parallèlement à la longueur des colonnes, ce qui est compatible avec l'orientation préférentielle selon la direction  $\langle 220 \rangle$  indiquée

par la DRX (Figure 4.4). Ces plans {111} présentent des fautes d'empilements qui interviennent dans la largeur des colonnes (Figure 5.4.(d)).

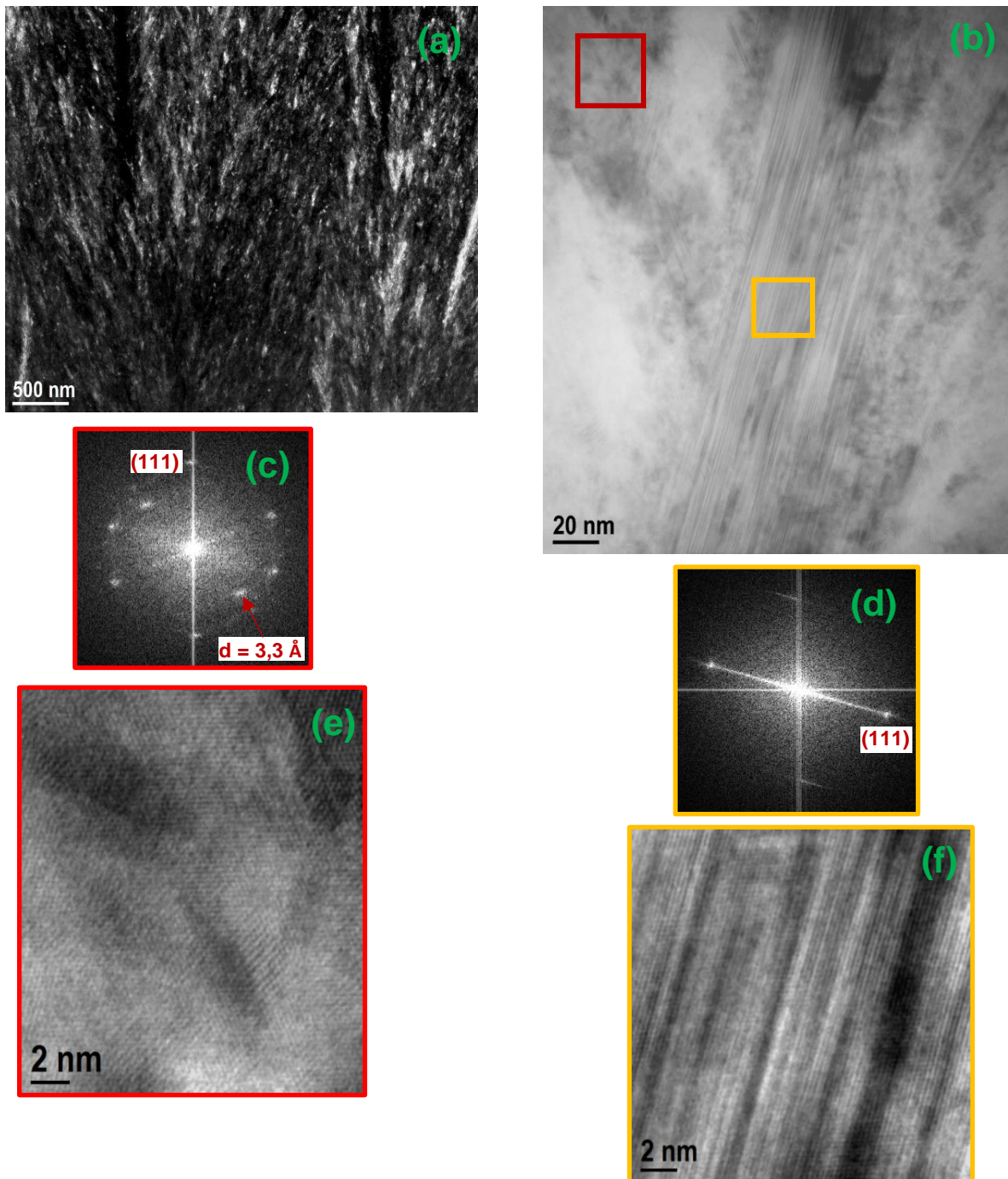


Figure 5.4 : Observations MET du dépôt à la surface du substrat à  $(H_2/MS)_{ini} = 50$ ,  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 0,5$  kPa ;  $T = 850$  °C. (a) : Fond noir (111) de SiC d'une zone représentative du dépôt. (b) : Image en haute résolution d'un grain colonnaire et de son environnement. (c) et (d) : Transformée de Fourier associées aux rectangles rouges et jaunes de l'image (b) ; (e) et (f) : Zoom de l'image (b) aux niveaux des rectangles rouges et jaunes.

ii)  $T = 900$  °C

Dans le solide formé à 900 °C, les colonnes de SiC présentent une largeur variant entre 50 et 120 nm. Elles peuvent être légèrement désorientées par rapport à la direction de croissance et sont juxtaposées les unes aux autres. Les plans {111} sont, cette fois-ci, parallèles à la surface du dépôt dans les grains qui diffractent, ce qui dénote un changement d'orientation préférentielle entre le



dépôt formé à 850 °C et celui-ci (Figure 6.4). Ce résultat est cohérent avec l'analyse DRX (Figure 4.4). On observe en imagerie à haute résolution des fautes d'empilements des plans denses de SiC (lignes de changement de contraste). La densité de ces fautes est relativement faible (de l'ordre de  $0,055 \pm 0,005$  fautes.Å<sup>-1</sup>), la persistance du polytype étant maintenue sur des distances allant jusqu'à quelques nm (Figure 6.4.(d)). Les clichés de Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS) permettent d'identifier le polytype cubique (Figure 6.4.(c)) et les fautes d'empilements (taches dégénérées en lignes). Les taches secondaires, peu lumineuses, comprises entre la tache centrale et la tache à 2,52 Å associée aux plans denses de SiC, indiquent qu'il existe localement des séquences d'empilement apparentées à des polytypes de SiC<sub>α</sub>. De plus, le DEAS des colonnes de SiC de la figure 8.4.c. met en évidence la présence de taches lumineuses comprises entre la tache centrale et la tache (111) de SiC<sub>β</sub>. Ces spots lumineux dénotent la présence de SiC<sub>α</sub>, confirmée par l'observation d'un espacement périodique entre les séquences d'empilement (c'est-à-dire les changements de symétrie entre chaque plan) (Figure 6.4.(e)). La période de cette structure est de l'ordre de 5 – 6 Å et s'approche de celle de la structure 4H de SiC (de 5,06 Å).

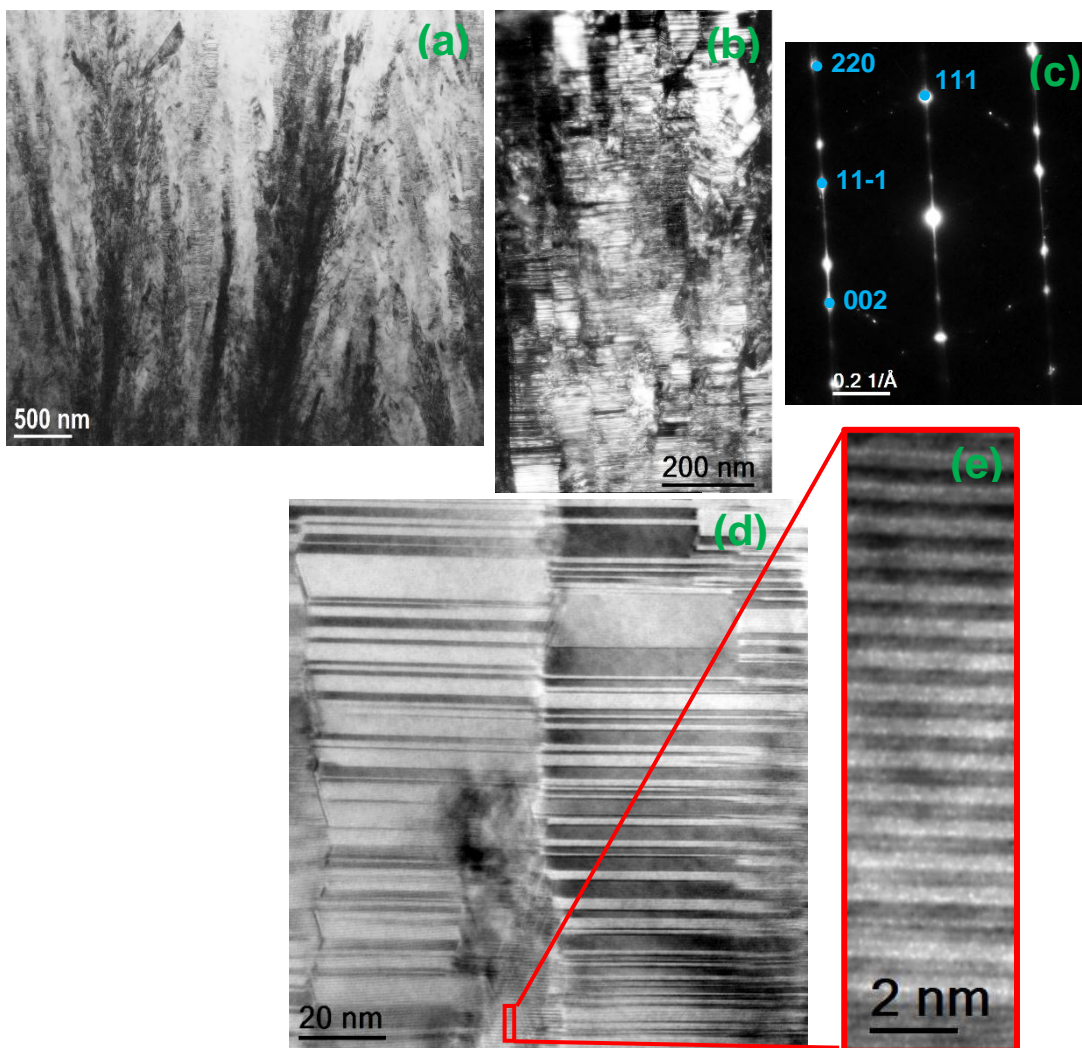


Figure 6.4 : Observations MET du dépôt réalisé à la surface du substrat à  $(H_2/MS)_{ini} = 50$ ,  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 0,5$  kPa ;  $T = 900$  °C. (a) : Fond clair d'une zone représentative du dépôt ; (b) : Fond noir de SiC (111) ; (c) : DEAS expérimental enregistré dans la zone (b) et indexé à partir de SiC<sub>β</sub> dans l'axe de zone (-1-10) ; (d) : Image en haute résolution de colonnes de SiC observées en (b) ; (e) : Images en haute résolution de la zone encadrée en rouge sur l'image (d).

iii)  $T = 1000$  °C

La caractérisation par DRX du solide obtenu à 1000 °C montre une croissance des grains de SiC

plus importante dans la direction  $\langle 111 \rangle$ , relativement aux dépôts élaborés à 850 et 900 °C. Le spectre Raman associé à ce dépôt présenté en Figure 2.4 dénote également une amélioration de l'organisation cristalline entre 900 et 1000 °C. La texturation ( $T_{111}$ ), elle, demeure faible vis-à-vis des dépôts obtenus à partir de VTS/ $H_2$ .

L'augmentation de la température conduit donc à un changement de l'orientation préférentielle des grains de SiC de la direction  $\langle 220 \rangle$  à  $\langle 111 \rangle$  et à une augmentation de la taille des zones cristallines, associée notamment à la disparition de l'excès de silicium.

## 2. Influence du débit total

Comme ce qui a été fait pour le VTS, la vitesse de dépôt a été mesurée en fonction du débit total (Figure 7.4) afin de valider la présence de régimes limités par les réactions chimiques ou les transferts de masse.

À 800 et 850 °C, la vitesse de dépôt est faible et relativement constante avec le débit total. Ce résultat est en bon accord avec la présence d'un régime RCC sur le diagramme d'Arrhenius (Figure 1.4).

À 900 °C, la courbe  $R=f(Q_{tot})$  augmente linéairement de 0 à 300 sccm, puis reste constante au-delà. Ce phénomène est relié à un changement de régime autour de 300 sccm. L'élévation de la vitesse de dépôt avec le débit total traduit une limitation par les transferts de masse de 0 à 300 sccm. Au-delà de cet intervalle, la vitesse de diffusion des réactifs dans la couche limite l'emporte sur la vitesse des réactions chimiques. Ces réactions deviennent alors l'étape limitante du procédé. La transition de régime RCC/RTM se situe donc à cette température pour la gamme de débit testée.

Pour  $T = 1000$  et  $1100$  °C, la vitesse de dépôt varie linéairement avec le débit total. Elle est limitée dans ce cas par l'apport de matière. Le régime est de type RTM.

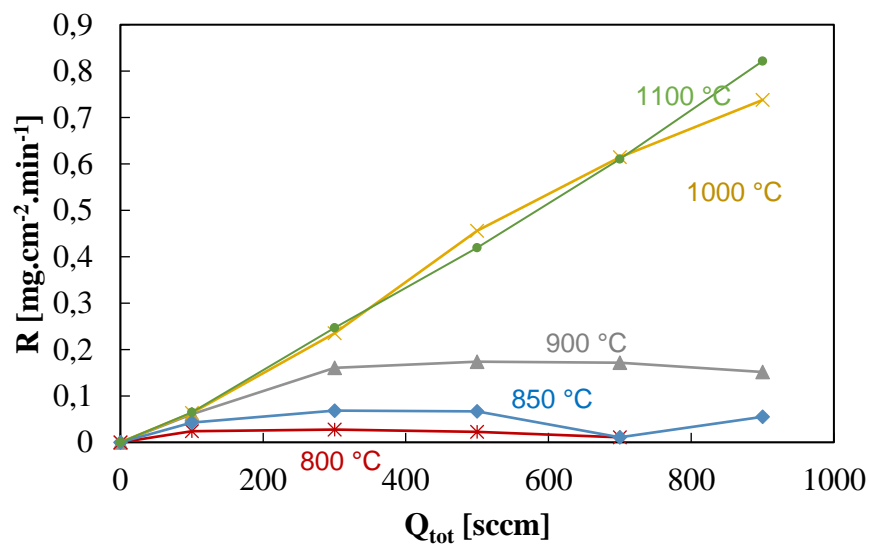


Figure 7.4 : Influence du débit total sur la vitesse de dépôt à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ;  $P = 0,5$  kPa.

### 3. Influence de la pression

#### i. Vitesse de dépôt

La pression totale du mélange gazeux a été augmentée de 0,5 à 2,0 kPa selon les conditions du Tableau 3.4. Le ratio  $(Ar/MS)_{ini}$  est conservé constant, conduisant alors à des pressions partielles en MS plus élevées.

Système	T [°C]	P [kPa]	$(Ar/MS)_{ini}$	$Q_{tot}$ [sccm]
MS/Ar	500 – 1100	0,5	50	300

Tableau 3.4 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la pression sur la CVD à partir de  $CH_3SiH_3$ .

Comme montré en Figure 8.4, l'augmentation de la pression totale conduit à une diminution de la température de la transition RCC/RTM au-delà de laquelle l'énergie d'activation apparente devient nulle. La vitesse de dépôt en régime RCC est, en outre, plus élevée aux pressions les plus hautes sans pour autant affecter la pente des courbes  $\ln(R) = f(1000/T)$  qui demeure environ la même et égale à  $240 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . On constate également une réduction de la température à partir de laquelle un dépôt est formé lors de l'élévation de la pression. Ainsi à  $T = 750 \text{ °C}$  (resp.  $T = 620 \text{ °C}$ ), aucun dépôt n'a été enregistré par mesure de vitesse à l'aide de la microbalance pour la condition réalisée à  $P = 0,5 \text{ kPa}$  (resp.  $1 \text{ kPa}$ ) (Figure 8.4).

Ces résultats indiquent que les précurseurs effectifs de dépôt sont formés ou réagissent à des températures d'autant plus élevées que la pression est faible. Les réactions mises en jeu dans leur production ou leur consommation par le dépôt sont susceptibles d'être unimoléculaires, expliquant ainsi leur dépendance à la pression.

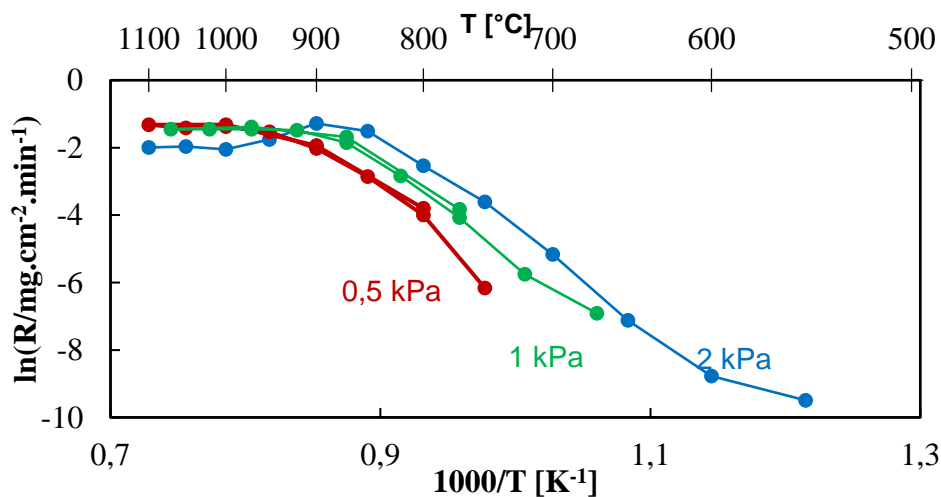


Figure 8.4 : Courbe d'Arrhenius obtenue selon les conditions du Tableau 3.4.

En régime RTM, à la plus haute pression totale et pression partielle en précurseur testée ( $P = 2 \text{ kPa}$ ,  $P_{MS, ini} = 39,2 \text{ Pa}$ ), la vitesse de dépôt est plus faible que celle mesurée à  $P = 0,5$  ou  $1,0 \text{ kPa}$ .

Cette évolution a déjà été observée pour le MTS. Elle peut être liée à un appauvrissement de la phase gazeuse réactive en amont du substrat [13]. Le rendement massique de dépôt mesurant la quantité de SiC déposée en phase solide, vis-à-vis de celle injectée à partir du précurseur, est élevé, supérieur à  $40\%_{mol}$  à  $850 \text{ °C}$ , indiquant que des phénomènes d'appauvrissement en réactif le long

du réacteur peuvent apparaître. Ces derniers sont naturellement accentués à 2,0 kPa, ce qui peut expliquer la diminution de la vitesse de dépôt observée aux plus hautes températures. La diminution de la quantité de réactifs le long du réacteur peut provenir des dépôts sur les parois du four, ainsi que de l'apparition de la nucléation en phase homogène [14]. Ce dernier phénomène a déjà été observé par Abyzov et al. et Miller et al. lors de l'utilisation de MS en CVD [1,15]. Ce cas semble ici à privilégier. En effet, les images obtenues par MEB et microscopie optique du dépôt élaboré à 2,0 kPa à  $T \geq 1000$  °C (Figure 9.4) montrent une forte rugosité de surface susceptible de provenir du dépôt de particules formées en phase gaz et recouvertes par la suite par les couches réalisées à  $T < 1000$  °C lors de la redescente en température.

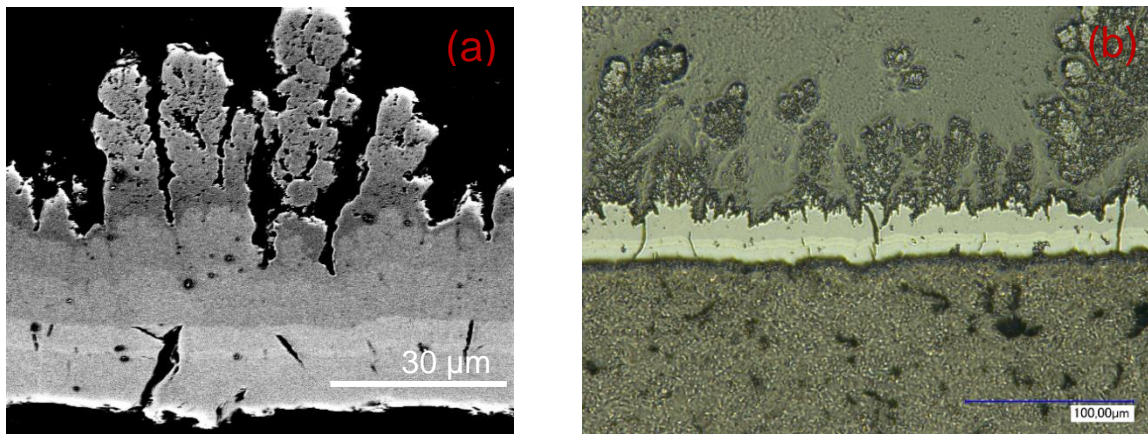


Figure 9.4 : (a) : Cliché MEB par détection des électrons rétrodiffusés des dépôts réalisés à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ; 2 kPa entre 500 et 1100°C ; (b) : Cliché par microscopie optique des mêmes couches déposées.

L'examen des parties basses du réacteur en aval de la zone chaude révèle la présence d'une poudre très fine, peu réactive à l'air, de couleur orange-marron. Les spectres Raman montrent un phénomène de fluorescence dû probablement à la présence d'hydrogène adsorbé à l'air ambiant. L'examen des spectres IRTF entre deux conditions montre, de plus, la présence d'une bande large entre 700 et 1000  $cm^{-1}$  liée probablement à un dépôt formé sur les hublots en ZnSe de la cellule d'analyse (Figure 10.4). La position de cette bande est caractéristique de la liaison Si-C. Ce type de liaison voire du carbure de silicium sous une forme désordonnée semble donc se former en aval de la zone chaude. Ce dernier réagit peu avec l'air, est peu adhérent et présente une couleur marron, plus foncée que celles des produits formés en aval de la zone chaude à partir de VTS/H<sub>2</sub>. L'observation d'un phénomène de fluorescence sur les spectres Raman semble toutefois indiquer la présence d'hydrogène résiduel ou d'eau adsorbée suite à leur mise en contact avec l'air ambiant.

La diminution de la vitesse de dépôt lors de l'augmentation de la température à 2 kPa en régime RTM semble donc plutôt liée à un phénomène de nucléation en phase homogène.

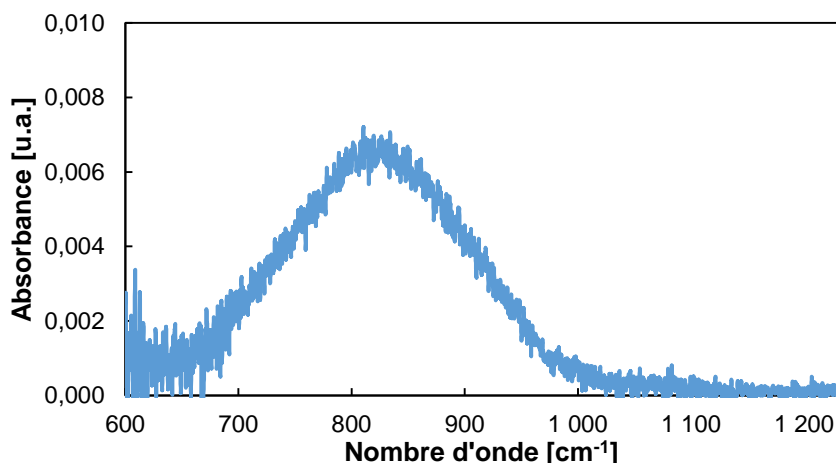


Figure 10.4 : Spectres IRTF en sortie de réacteur sous balayage d'Ar après l'essai réalisé à 1100 °C et 2 kPa.

## ii. Composition chimique du solide

En termes de composition chimique, la pression totale semble accélérer le co-dépôt de carbone libre à  $T > 900$  °C. En effet, la Figure 11.4 montre la présence de carbone libre à 1,0 et 2,0 kPa sur une gamme de température plus large que celle observée à 0,5 kPa.

Les valeurs de C/Si pour  $T > 1000$  °C à 2,0 kPa sont toutefois sujettes à erreur, du fait de la forte rugosité entre les couches déposées à ces conditions, rendant difficile leur identification et leur caractérisation. La spectrométrie Raman indique toutefois qu'un excès de carbone est bien présent dans ces dernières. À cette pression, la présence de SiC pur n'a pas été observée sur la gamme de conditions d'élaboration testées. En effet, un excès de silicium est mesuré à 850 °C et un excès de carbone à 900°C. L'intervalle de température au sein duquel du carbure de silicium pur est déposé à 2,0 kPa est donc très restreint comparé à celui des dépôts formés à 0,5 et 1,0 kPa.

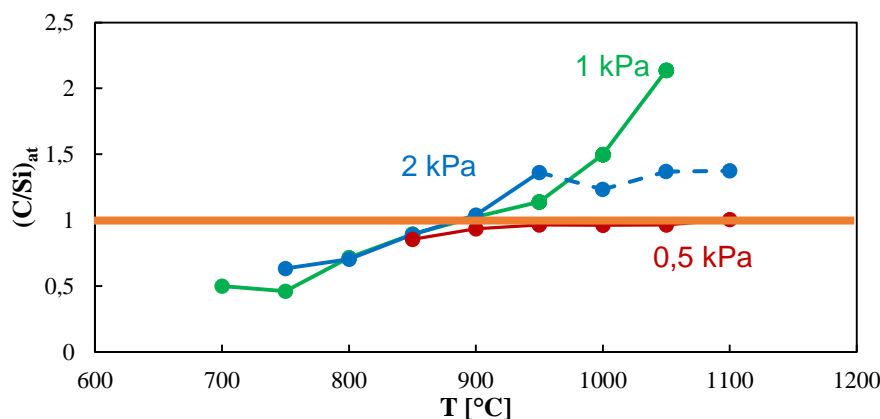


Figure 11.4 : Evolution de C/Si dans les dépôts formés à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm. Les traits pointillés sur la courbe issus des dépôts à 2 kPa et  $T \geq 1000$  °C indiquent qu'il existe une incertitude sur la mesure (due à la forte rugosité des couches).

L'intervalle de température pour lequel du carbure de silicium pur est déposé est de 900 à 1100 °C à 0,5 kPa, et de 900 à 950 °C à 1,0 kPa.

## iii. Structure et texture du dépôt

L'examen des spectres Raman enregistrés sur les dépôts de SiC pur effectués à 900 °C à 0,5 et 1,0

kPa (Figure 12.4), ne révèle pas de différence significative en terme de cristallisation. C'est également le cas pour leurs coefficients de texturation respectifs (Tableau 4.4).

Directions	0,5 kPa	1,0 kPa
(111)	1,31	1,20
(220)	0,85	0,92
(311)	0,84	0,88

Tableau 4.4 : Coefficients de texturation de SiC dans les directions (111), (220) et (311) associés aux dépôts réalisés à  $(Ar/MS) = 50$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $T = 900$  °C ;  $P = 0,5$  et  $1,0$  kPa.

À  $1000$  °C, le spectre Raman du solide formé à  $0,5$  kPa montre la présence de SiC pur très cristallin au contraire de celui élaboré à  $1,0$  kPa. L'excès de carbone mis en évidence à cette température à  $1,0$  kPa est probablement à l'origine d'une inhibition de la croissance des grains de SiC.

À  $2$  kPa, les bandes Raman TO et LO associées au carbure de silicium pour l'ensemble des conditions testées sont très larges, caractéristiques d'un SiC très désorganisé (annexe 1).

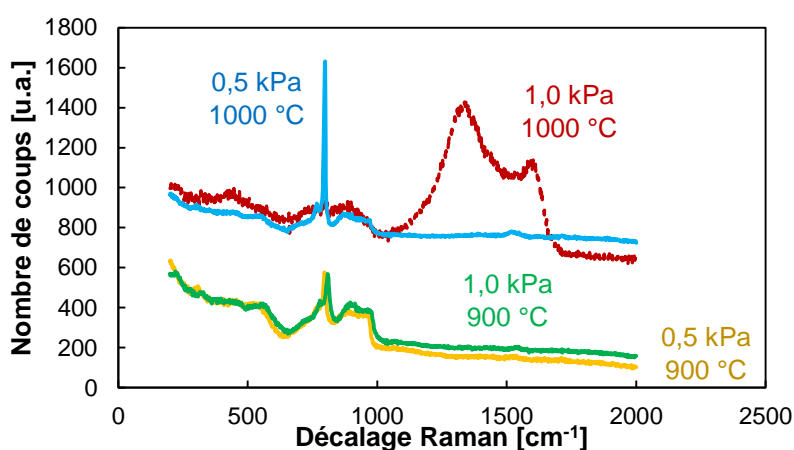


Figure 12.4 : Spectres Raman des dépôts réalisés à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ,  $Q_{tot} = 300$  sccm.

Dans l'ensemble, la diminution de la pression permet d'améliorer la cristallinité des dépôts en limitant le co-dépôt de carbone libre susceptible d'inhiber la croissance de SiC. À  $900$  °C, le dépôt de SiC ne semble pas être affecté par l'augmentation de la pression de  $0,5$  à  $1,0$  kPa.

#### iv. Diagramme P-T

La Figure 13.4 présente le diagramme P-T des régimes et de la composition des dépôts obtenus à partir du méthylsilane sous un débit total de  $300$  sccm et un rapport  $(Ar/MS)_{ini}$  égal à  $50$ . Il montre la difficulté d'obtenir un dépôt stœchiométrique pour  $P = 1,0$  et  $2,0$  kPa, où le domaine d'existence du carbure de silicium pur est limité.

Ce diagramme montre que le régime RCC est toujours associé à un excès de silicium et réciproquement. La plage de dépôt de SiC pur se situe dans l'intervalle entre le régime RCC et le régime RTM. Il peut également déborder sur un domaine de température plus large en régime RTM lors de la diminution de la pression.

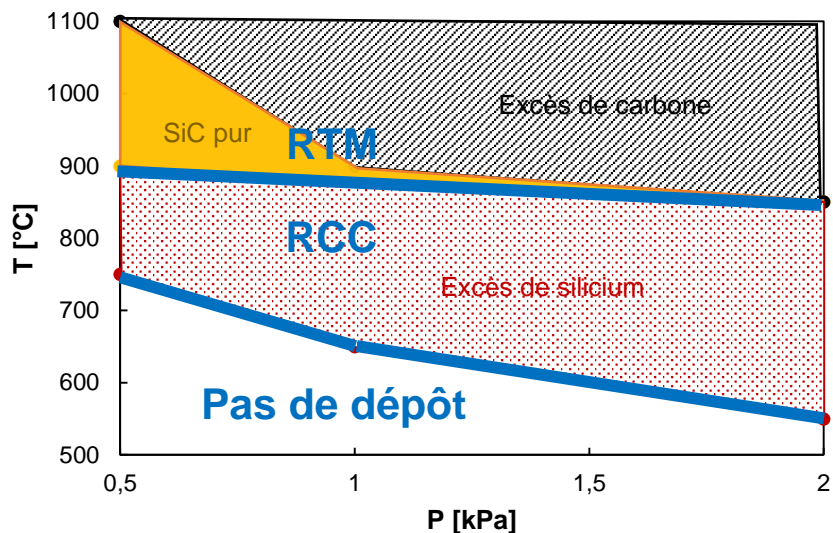


Figure 13.4 : Diagramme P-T des régimes et de composition des dépôts caractérisés lors de la CVD à partir de MS pour  $(Ar/VTS)_{ini} = 50$ ,  $Q_{tot} = 300$  sccm.

#### 4. Influence de la dilution

- i. Rôle de la pression partielle en méthylsilane
  - (a) Vitesse de dépôt

La pression partielle en réactif est modifiée en conservant le débit total et la pression totale constants et en modifiant le débit d'argon et celui de méthylsilane, comme présenté en Tableau 5.4. L'argon étant considéré neutre, l'effet de la diminution de sa pression partielle est supposé nul.

Système	T [°C]	P [kPa]	$(Ar/MS)_{ini}$	$Q_{tot}$ [sccm]
MS/Ar	750 - 1100	0,5	8 - 100	300

Tableau 5.4 : Conditions expérimentales employées lors de l'analyse de l'influence de la dilution par Ar sur la CVD à partir de  $CH_3SiH_3$ .

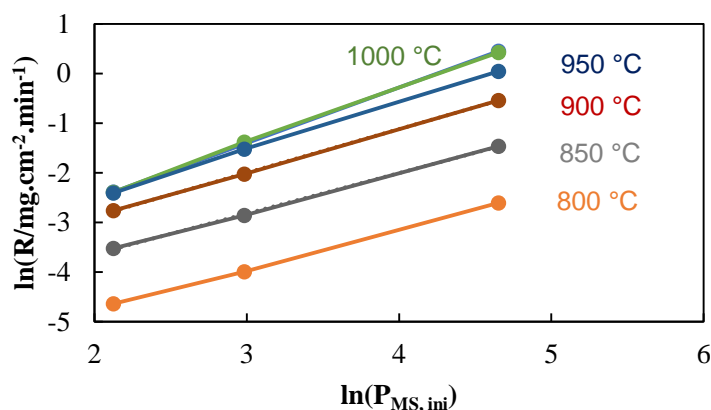


Figure 14.4 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle initiale en MS dans les conditions du Tableau 5.4 (à droite) ; Evolution de l'ordre partiel de la vitesse de dépôt vis-à-vis de la pression partielle initiale en MS dans ces mêmes conditions (à droite).

La Figure 14.4 montre que la dépendance de  $\ln(R)$  vis-à-vis de  $\ln(P_{MS,ini})$  à 0,5 kPa est linéaire sur toute les gammes de température et de  $P_{MS,ini}$  testées. L'ordre partiel mesuré est proche de 1

(environ 0,85) en régime RCC entre 800 et 900 °C. Dans ce domaine, la vitesse de dépôt peut donc être calculée par la formule suivante :

$R = k \times [MS]$  avec  $k$  pouvant être décrit par une loi d'Arrhenius comme décrit en Figure 8.4.

Au-delà de 900 °C, la dépendance de la vitesse de dépôt vis-à-vis de la pression partielle initiale en méthylsilane se traduit par une augmentation du débit en précurseur et donc de l'apport de matière.

Malgré l'utilisation d'une pression partielle en MS initiale élevée ( $P_{MS, ini} = 55,6$  Pa) pour l'essai réalisé à  $(Ar/MS)_{ini} = 8$ , aucune diminution de la vitesse de dépôt suite à une augmentation de la température n'a été mise en évidence à 0,5 kPa, contrairement à ce qui a été observé à une pression totale de 2 kPa et une pression partielle initiale en MS d'environ 40 Pa (Figure 15.4). L'interface entre les couches déposées à haute et basse température pour l'essai réalisé à  $P_{MS, ini} = 55,6$  Pa, est alors relativement lisse (Figure 16.4).

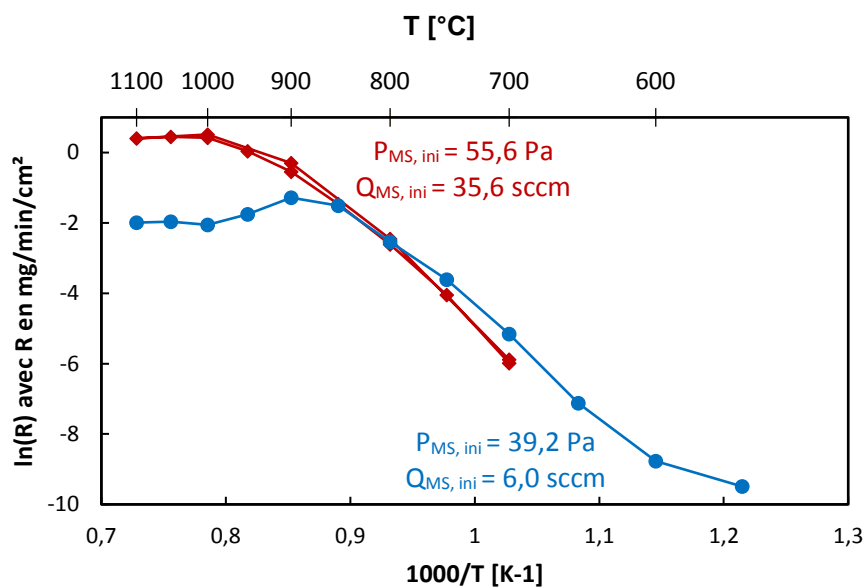


Figure 15.4 : Comparaison des courbes d'Arrhenius obtenues pour le système MS/Ar. En bleu :  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ,  $Q_{tot} = 300$  sccm,  $P = 2,0$  kPa ; En rouge :  $(Ar/MS)_{ini} = 8$ ,  $Q_{tot} = 300$  sccm,  $P = 0,5$  kPa.

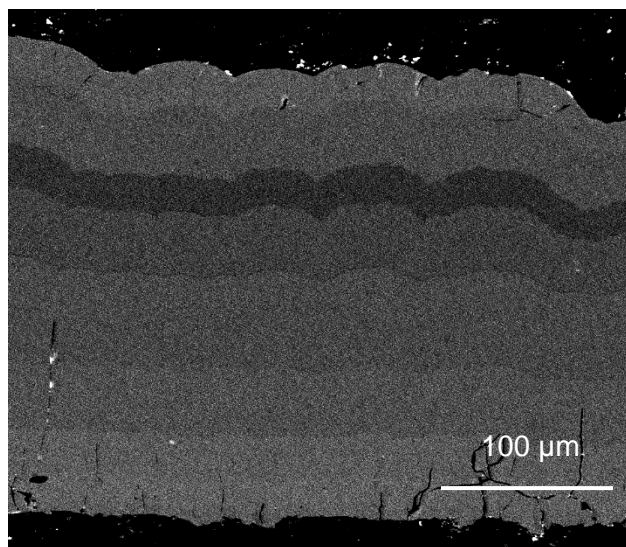


Figure 16.4 : Cliché MEB par détection des électrons rétrodiffusés (BSE) des dépôts réalisés à  $(Ar/MS)_{ini} = 8$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ; 0,5 kPa entre 500 et 1100°C.



Le premier dépôt dans le régime RCC est observé sur la courbe bleue à une température d'élaboration plus faible que celle mise en évidence sur la courbe rouge. Ce résultat est cohérent avec l'effet de la pression totale déjà observé en A.3.i..

En régime RTM, les vitesses de dépôt mesurées, pour l'essai réalisé à la plus forte pression partielle en méthylsilane, sont plus élevées comparativement à celles enregistrées pour  $P_{MS, ini} = 39,2$  Pa. Ce résultat peut être dû à l'utilisation d'un apport en précurseur ( $Q_{MS, ini}$ ) plus important, retardant l'appauvrissement en réactif par les réactions hétérogènes. L'emploi d'une pression totale réduite, et par conséquent d'un temps de séjour (à débit total et température fixée) faible, est également susceptible de limiter le phénomène de nucléation en phase homogène et ainsi d'augmenter la vitesse de dépôt.

(b) *Composition chimique*

L'influence de la pression partielle en méthylsilane sur la composition du solide mesurée par microsonde X est donnée en Figure 17.4.

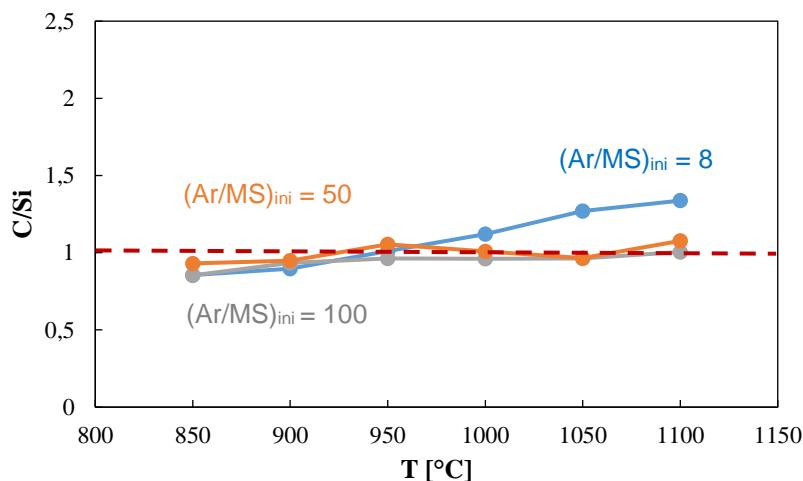


Figure 17.4 : Evolution de C/Si en fonction de la température à  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 0,5$  kPa.

L'augmentation de la pression partielle en méthylsilane semble diminuer l'intervalle de température pour lequel le carbure de silicium pur est déposé, et contribuer à un enrichissement en carbone libre comme lors de l'augmentation de la pression totale. Ainsi, à  $(Ar/MS)_{ini} = 8$ , aucun dépôt de carbure de silicium pur n'est observé par spectrométrie Raman, similairement à ce qui a été vu à 2,0 kPa. À  $(Ar/MS)_{ini} = 100$ , un co-dépôt de carbone est observé à  $T = 1100$  °C comme pour l'essai réalisé à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ . Ces résultats sont confirmés par spectrométrie Raman (Figure 18.4).

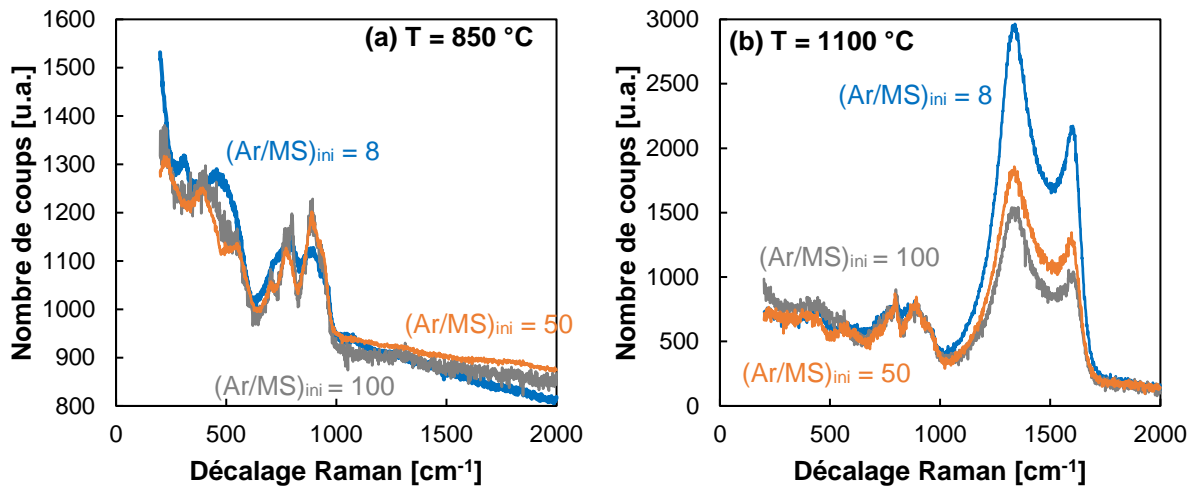


Figure 18.4 : Spectres Raman des dépôts réalisés à  $Q_{\text{tot}} = 300\text{ sccm}$ ,  $P = 0,5\text{ kPa}$  et (a)  $T = 850\text{ °C}$  ; (b)  $T = 1100\text{ °C}$ .

Il semble donc nécessaire de diminuer la pression partielle en réactif pour limiter les écarts à la stœchiométrie. Il est probable que l'effet de la pression totale sur la composition chimique du dépôt mis en évidence en A.3.ii. soit donc lié à l'élévation de la pression partielle en réactif, et non à un effet de la pression totale.

### (c) Texture du dépôt

Des caractérisations par DRX ont été réalisées sur des dépôts monocouches élaborés à  $Q_{\text{tot}} = 300\text{ sccm}$ ,  $P = 0,5\text{ kPa}$  et  $T = 850\text{ °C}$ , pour  $(\text{Ar}/\text{MS})_{\text{ini}} = 8$  ; 50 et 100. L'évolution des coefficients de texture en fonction de  $(\text{Ar}/\text{MS})_{\text{ini}}$  est donnée en Figure 19.4.

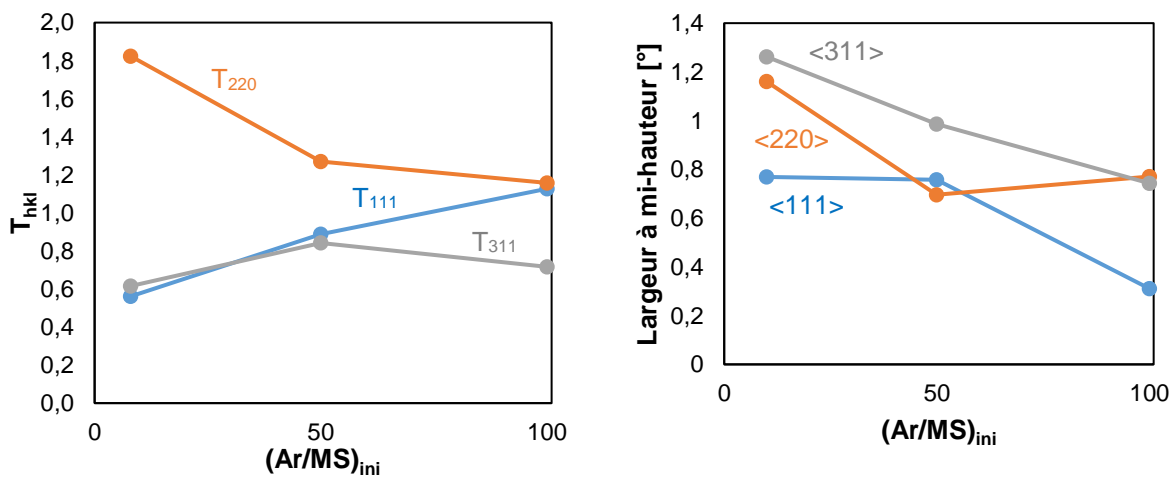


Figure 19.4 : Evolution des coefficients de texturation de  $\text{SiC}_\beta$  (à gauche) et de la largeur à mi-hauteur des pics (à droite) des pics associés aux directions  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 311 \rangle$  pour trois dépôts monocouches réalisés à plusieurs  $(\text{Ar}/\text{MS})_{\text{ini}}$  à  $Q_{\text{tot}} = 300\text{ sccm}$  ;  $P = 0,5\text{ kPa}$  et  $T = 850\text{ °C}$ .

L'augmentation du rapport  $(\text{Ar}/\text{MS})_{\text{ini}}$  (et donc la diminution de la pression partielle de MS injecté) favorise une texturation des grains de  $\text{SiC}_\beta$  selon la direction  $\langle 111 \rangle$  au dépend de la direction  $\langle 220 \rangle$ . Il a, de plus, été constaté une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 220 \rangle$  par DRX lors de l'augmentation de  $(\text{Ar}/\text{MS})_{\text{ini}}$ , semblant indiquer que la taille des zones cohérentes analysées par DRX augmente lorsque le mélange initial injecté est plus dilué (Figure 19.4).

## ii. Rôle du gaz diluant

L'hydrogène a également été testé en tant que gaz diluant afin d'évaluer son rôle sur la vitesse de dépôt et vérifier s'il est actif dans le mécanisme chimique, comme cela a été constaté dans le cas du vinyltrichlorosilane (Chapitre 3).

La Figure 20.4, présentant les diagrammes d'Arrhenius pour les systèmes MS/H<sub>2</sub> et MS/Ar, semble montrer que l'hydrogène ne participe pas à la réaction. Les courbes d'Arrhenius sont en effet relativement similaires pour les deux systèmes. Ce résultat a également été mis en évidence par Abyzov et al. [1]. Le seul changement observé est la présence d'un dépôt dont la vitesse est mesurable par microbalance à 700 °C à partir de MS/H<sub>2</sub>, non mis en évidence avec MS/Ar.

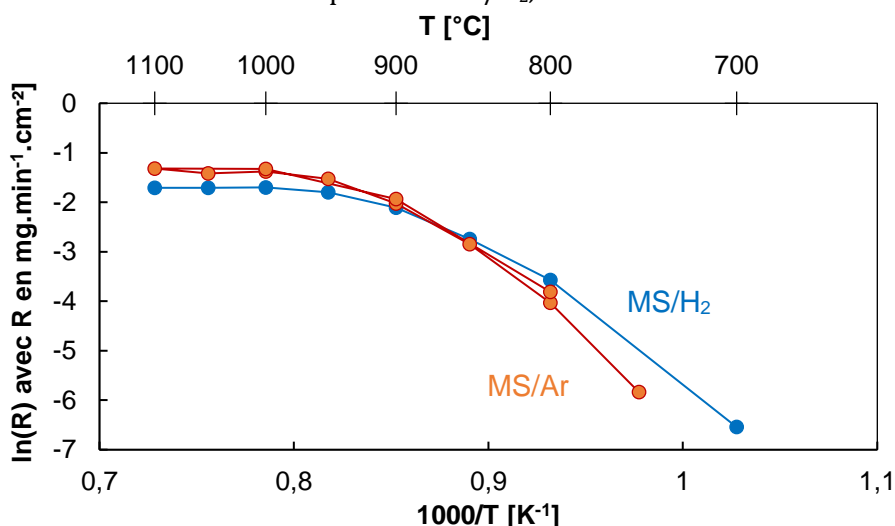


Figure 20.4 : Courbes d'Arrhenius des systèmes MS/Ar et MS/H<sub>2</sub> à P<sub>MS,ini</sub> = 0,01 kPa ; Q<sub>tot</sub> = 300 sccm ; P = 0,5 kPa.

La composition chimique du dépôt diffère très peu dans les deux cas. On constate toutefois une diminution de l'intensité des pics D et G du carbone sp<sup>2</sup> mesurée sur les dépôts élaborés à 1100 °C par spectroscopie Raman dans le cas de l'ajout d'hydrogène, traduisant probablement une diminution de l'excès de carbone à cette température lors de l'utilisation du système MS/H<sub>2</sub> (Figure 21.4).

### Structure et texture :

La Figure 21.4 présente les spectres Raman des dépôts réalisés à 900 et 1100 °C. Pour la première température, SiC semble plus cristallisé lors de l'utilisation du système MS/Ar comparé à MS/H<sub>2</sub>. Cette tendance s'inverse à plus haute température, du fait probablement de la plus grande quantité de carbone libre formée à partir du mélange sans hydrogène.

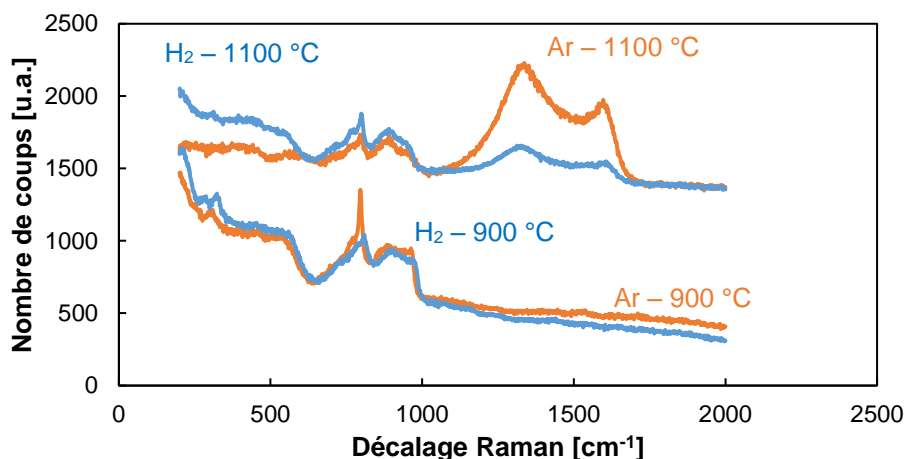


Figure 21.4 : Spectres Raman des dépôts réalisés avec MS/Ar et MS/H<sub>2</sub> à  $P_{MS,ini} = 0,01$  kPa ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 0,5$  kPa.

Des caractérisations par DRX ont également été réalisées sur des dépôts monocouches élaborés avec H<sub>2</sub> ou Ar à 850 et 900°C. Les résultats, donnés en Figure 22.4, montrent qu'à 850 °C l'hydrogène semble favoriser la croissance selon la direction <220> au profit de la direction <111>. À 900 °C, le dépôt formé à partir de MS/H<sub>2</sub> ne semble pas présenter d'orientation préférentielle de croissance.

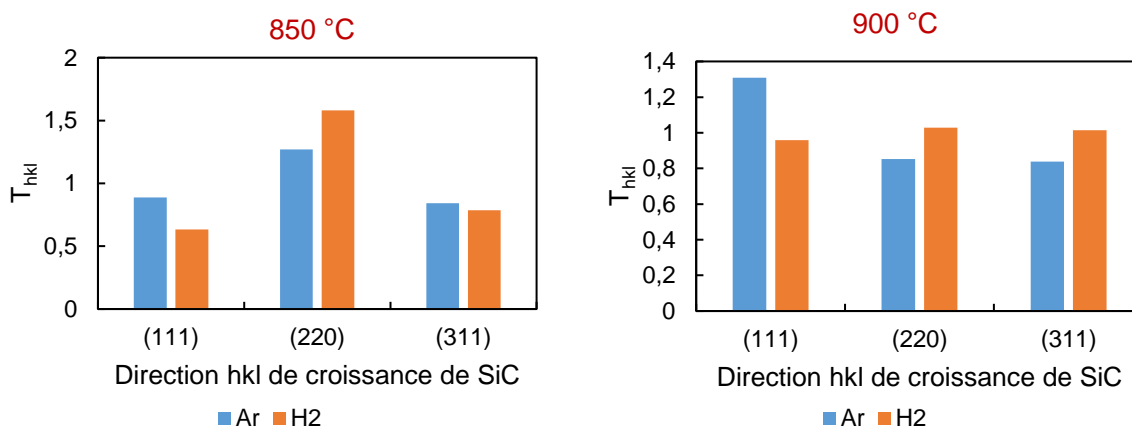


Figure 22.4 : Coefficients de texturation de SiC dans les directions <111>, <220> et <311> de SiC associés aux dépôts réalisés à  $(Ar/MS) = 50$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $T = 900$  °C ;  $P = 0,5$  et  $1,0$  kPa.

## B. Analyse de la phase homogène

Du fait des basses pressions de travail, de la forte dilution employée et des forts taux de conversion de MS en dépôt solide, l'identification et la quantification des produits et réactifs est plus difficile que celle réalisée pour le VTS.

L'analyse de l'ensemble des spectres obtenus avec le méthylsilane n'a permis de mettre en évidence qu'un seul produit de réaction : CH<sub>4</sub>. Il est possible que d'autres espèces aient été présentes en sortie de réacteur après CVD. Toutefois du fait soit, de leur quantité insuffisante soit de leur faible coefficient d'extinction molaire, celles-ci n'ont pas pu être détectées. De plus, l'intensité des pics de CH<sub>4</sub> sur les spectres obtenus étant très faible, une analyse quantitative de cette espèce n'a pas pu être réalisée. Sa concentration est estimée bien inférieure à 1%<sub>mol</sub> de celle initiale de précurseur pour l'ensemble des conditions testées.

L'analyse suivante se limitera donc à décrire l'évolution de la concentration en précurseur et des aires sous les différents pics de  $\text{CH}_4$ .

## 1. Influence de la température

La décomposition du MS s'amorce à partir de  $750\text{ °C}$  et est complètement achevée à  $T > 900\text{ °C}$  (Figure 23.4).

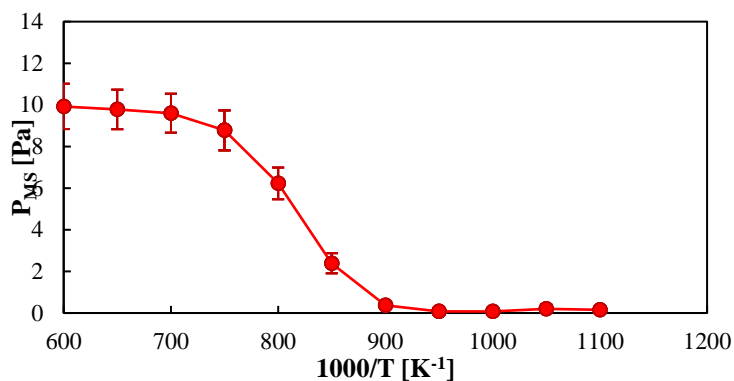


Figure 23.4 : Suivi par IRTF en sortie de réacteur de la décomposition de MS en fonction de la température pour  $(\text{Ar}/\text{MS}) = 50$  ;  $Q_{\text{tot}} = 300\text{ sccm}$  ;  $P = 0,5\text{ kPa}$

Les mesures par microbalance ont montré que  $T = 750\text{ °C}$  correspond à la température à partir de laquelle une vitesse de dépôt est mesurable (Figure 1.4). Ceci peut amener à penser qu'à basse température, la réaction de décomposition de MS est limitante dans le processus de dépôt. Une fois que le méthylsilane a réagi, les intermédiaires réactionnels formés sont alors suffisamment réactifs en phase hétérogène pour former le dépôt. L'équilibre thermodynamique est proche d'être atteint lorsque le VTS est complètement décomposé, à  $T = 900\text{ °C}$ , température qui correspond à la transition RCC/RTM.

La Figure 24.4 montre que  $\text{CH}_4$  apparaît dès les basses températures, dès que le MS est décomposé. Sa concentration, proportionnelle à l'aire sous les différents pics associés à ses fréquences de vibration propres, augmente jusqu'à  $850\text{ °C}$  avant de diminuer.

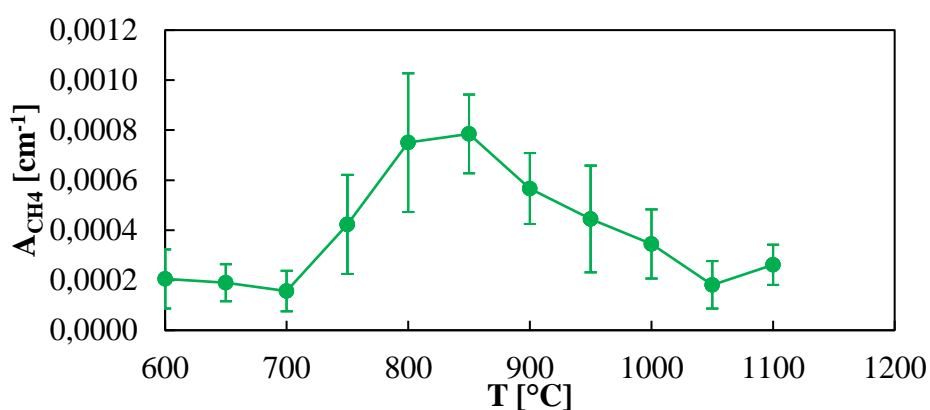


Figure 24.4 : Suivi par IRTF en sortie de réacteur de l'aire sous les pics de  $\text{CH}_4$  en fonction de la température pour  $(\text{Ar}/\text{MS}) = 50$  ;  $Q_{\text{tot}} = 300\text{ sccm}$  ;  $P = 0,5\text{ kPa}$

La Figure 25.4 présente les bilans massiques en phases solide, gazeuse et cumulées pour les éléments C et Si, obtenus selon la même démarche que celle décrite en chapitre 3 (B.1.). À  $T > 1000\text{ °C}$ , le calcul donne un rendement solide supérieur à  $100\%_{\text{mol}}$ . Ce résultat est dû à une erreur dans

le calcul du rendement. En effet, ce dernier considère qu'un dépôt est formé en amont comme en aval de la zone chaude tant que la température est supérieure à 750 °C (température à partir de laquelle un dépôt commence à se former à partir de MS/Ar à 0,5 kPa). Or, du fait de l'appauvrissement en réactif le long du réacteur, la vitesse de dépôt en aval de la zone chaude peut être réduite à zéro. Ce phénomène qui n'est pas considéré dans le calcul de rendement, pourrait expliquer les valeurs supérieures à 100%<sub>mol</sub>. Afin d'avoir une représentation graphique ayant un sens physique, le rendement solide a été considéré comme égal à 100%<sub>mol</sub> aux températures pour lesquelles le rendement calculé est supérieur à l'unité. Dans ces régions, on considère donc que l'ensemble du gaz injecté participe au dépôt solide.

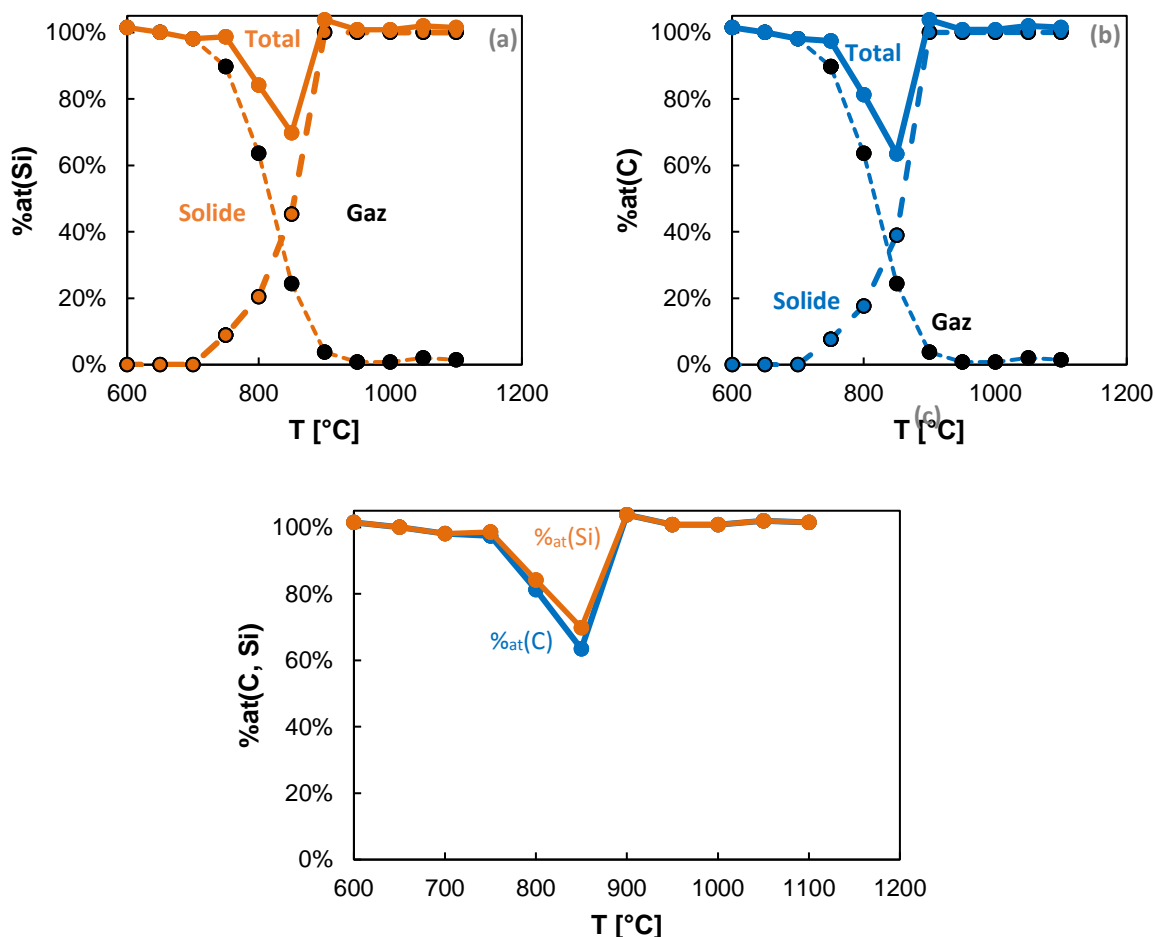


Figure 25.4 : Bilan massique en phases gaz, solide, et cumulées pour les éléments Si (a) et C (b). Comparaison des bilans massiques totaux de Si et C (c).

En régime RCC, le bilan massique total en carbone et en silicium est inférieur à 100%. Ce résultat peut provenir de dépôts en zone froide du réacteur, observés par IRTF, sous la forme d'une bande d'absorption large entre 800 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , similaire à celle présentée en Figure 10.4 [16].

## 2. Influence de la pression

La Figure 26.4 présente l'évolution de la teneur en MS et en  $\text{CH}_4$  aux pressions de 0,5, 1,0 et 2,0 kPa, le long de la gamme de température testée.

La température à partir de laquelle le MS se décompose diminue à mesure que la pression totale augmente. Ceci montre donc que la réaction de décomposition de MS est bien dépendante de la pression et donc très probablement unimoléculaire.

Pour chaque pression, cette température correspond à l'apparition d'un premier dépôt dont la vitesse est mesurable à la microbalance, validant ainsi le fait que la décomposition du méthylsilane est l'étape limitante dans le processus de dépôt. De même, les températures à partir desquelles le MS est totalement décomposé à chaque pression, correspondent à celles associées aux transitions RCC/RTM mises en évidence en Figure 8.4.

Aucun phénomène d'hystérésis n'apparaît entre la montée et la descente en température.

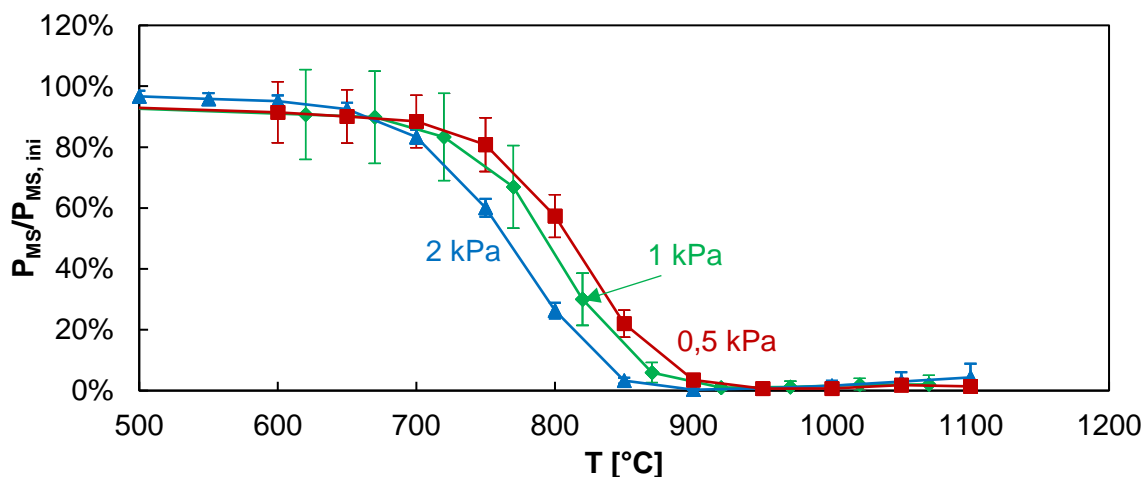


Figure 26.4 : Suivi par IRTF en sortie de réacteur de la décomposition de MS en fonction de la température pour ( $Ar/MS$ ) = 50 ;  $Q_{tot}$  = 300 sccm.

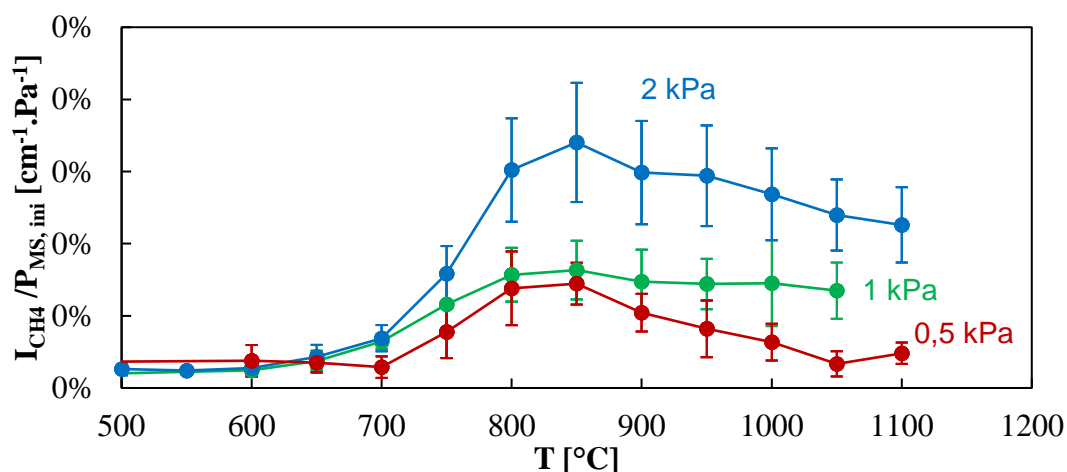


Figure 27.4 : Suivi par IRTF en sortie de réacteur de l'aire sous les pics de  $CH_4$  en fonction de la température pour ( $Ar/MS$ ) = 50 ;  $Q_{tot}$  = 300 sccm.

La teneur en  $CH_4$  dans le mélange semble peu diminuer à  $T > 850$  °C (Figure 27). Ceci peut laisser penser que le  $CH_4$  formé suite à la décomposition de MS ne réagit pas ou peu en zone chaude dans la gamme de température testée.

Il est également constaté que l'intensité des pics de  $CH_4$  rapportée à la concentration de MS injecté devient plus importante à mesure que la pression augmente. Ceci peut signifier que la réaction principale conduisant à la formation de  $CH_4$  est de plus en plus avancée lorsque la pression est élevée.

### 3. Influence du débit total

La Figure 28.4 et la Figure 29.4 présentent l'évolution de la quantité de MS observée en sortie de réacteur par spectroscopie infrarouge en fonction du débit total injecté aux pressions totales de 0,5 et 1,0 kPa.

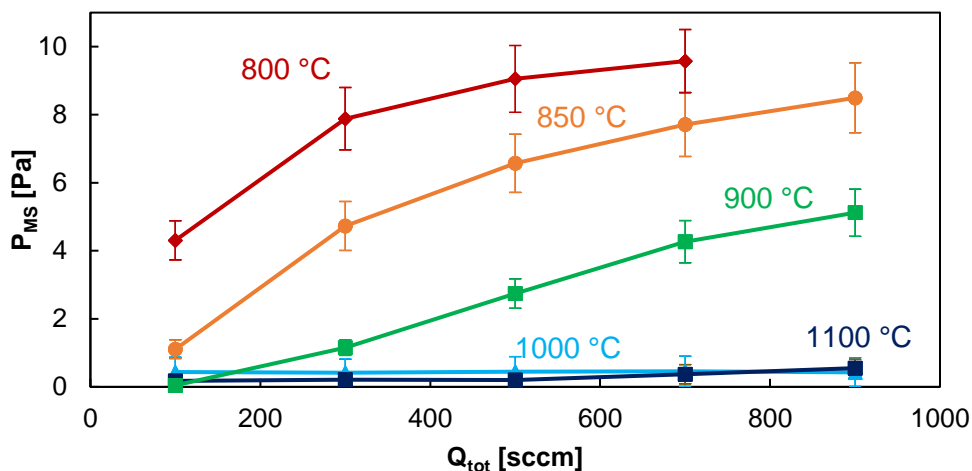


Figure 28.4 : Evolution de la pression partielle en MS observée par IRTF en sortie de réacteur en fonction du temps de séjour à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ;  $P = 0,5$  kPa.

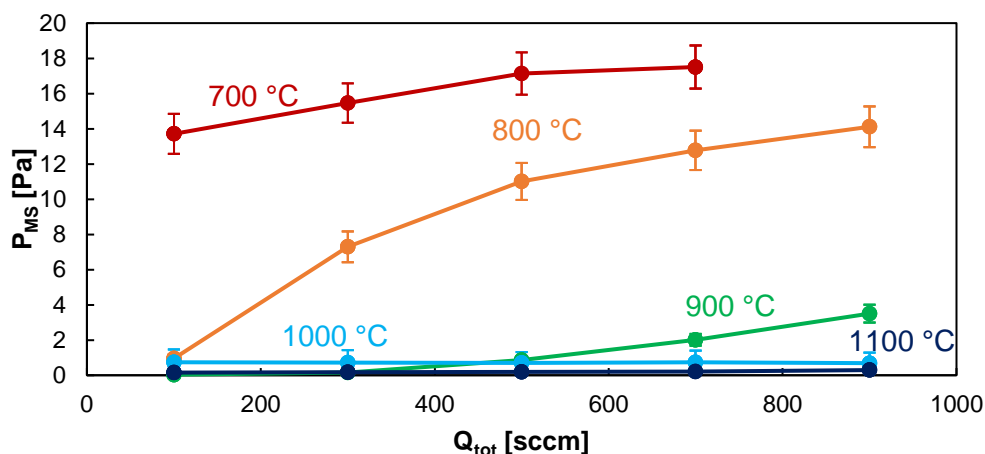


Figure 29.4 : Evolution de la pression partielle en MS observée par IRTF en sortie de réacteur en fonction du temps de séjour à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ;  $P = 1,0$  kPa.

En régime limité par les réactions chimiques à 700, 800 et 900 °C, la concentration de MS n'ayant pas réagi en sortie de réacteur augmente lorsque le débit total augmente. Cette évolution est à relier à la diminution du temps de séjour du précurseur lorsque la vitesse du gaz en zone chaude, et donc son débit, augmentent. Cet effet se traduit notamment par une diminution de la vitesse de dépôt aux débits les plus élevés, visible sur la Figure 7.4 présentée en A.2..

À 1000 et 1100 °C, la pression partielle de précurseur mesurée en sortie de réacteur est très faible. Ce dernier est presque entièrement décomposé.

En régime RCC, la décomposition du MS dépend du temps de séjour, inversement proportionnel au débit total. L'ordre réactionnel apparent de la voie principale de décomposition du MS peut ainsi être déterminé.



La Figure 30.4 montre le tracé des courbes  $\ln(P_{MS})$  en fonction du temps de séjour, supposant un ordre de réaction égal à 1. Les évolutions sont linéaires pour l'ensemble des conditions testées, validant ainsi l'ordre apparent de 1 du processus de décomposition principal.

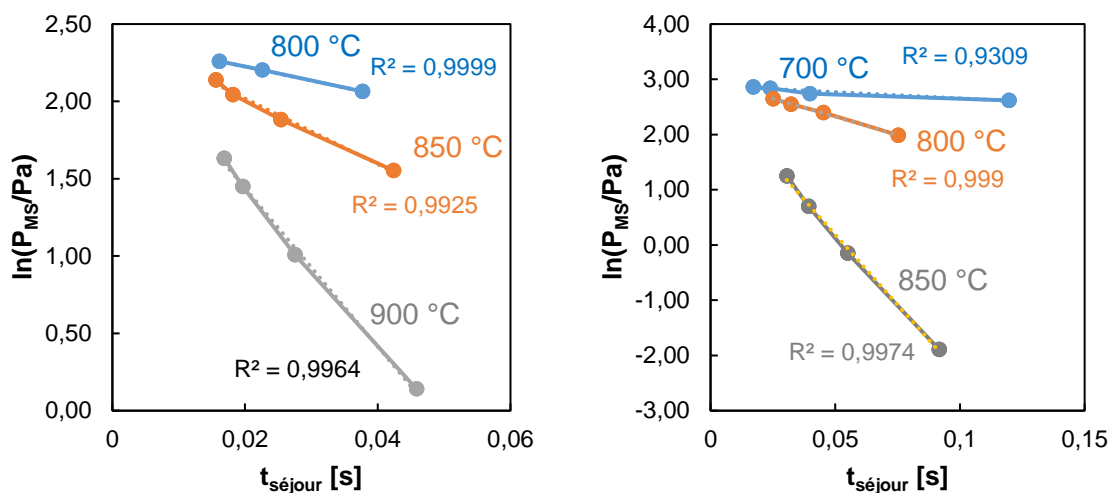


Figure 30.4 : Evolution de  $\ln(P_{MS})$  mesurée en sortie de réacteur par IRTF en fonction du temps de séjour pour  $(Ar/MS) = 50$  à 0,5 kPa (à gauche) et à 1,0 kPa (à droite).

L'énergie d'activation associée peut être calculée selon la formule déjà donnée en chapitre 3 (B.2.).

L'énergie d'activation apparente a été calculée pour les cinq mélanges suivants :

- $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 0,5$  kPa,
- $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 1,0$  kPa,
- $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 2,0$  kPa,
- $(Ar/MS)_{ini} = 8$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 0,5$  kPa,
- $(Ar/MS)_{ini} = 100$  ;  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 0,5$  kPa.

La valeur obtenue dans chaque cas est de  $160 \pm 10$  kJ.mol<sup>-1</sup> pour  $T \in [700 ; 850]$  °C, c'est-à-dire plus faible que celle mesurée pour la cinétique de dépôt ( $E_a = 250$  kJ.mol<sup>-1</sup>) en A.1.i.

Gordon et al. ont calculé les énergies d'activation de 11 réactions en phase homogène où le méthylsilane est le seul réactif [17]. Les valeurs obtenues sont supérieures à 265 kJ.mol<sup>-1</sup>. Il semble donc exister une autre réaction d'ordre 1 qui soit à l'origine de la décomposition de MS dans le cas présent.

Une première estimation du facteur pré-exponentiel à  $P = 0,5$  kPa a également été obtenue. Ce paramètre est évalué à  $(2,0 \pm 1,5) \times 10^9$  s<sup>-1</sup>.

#### 4. Influence du gaz diluant

La décomposition de MS en fonction de la température, lors de l'utilisation de H<sub>2</sub> comme gaz diluant, est présentée en Figure 31.4.

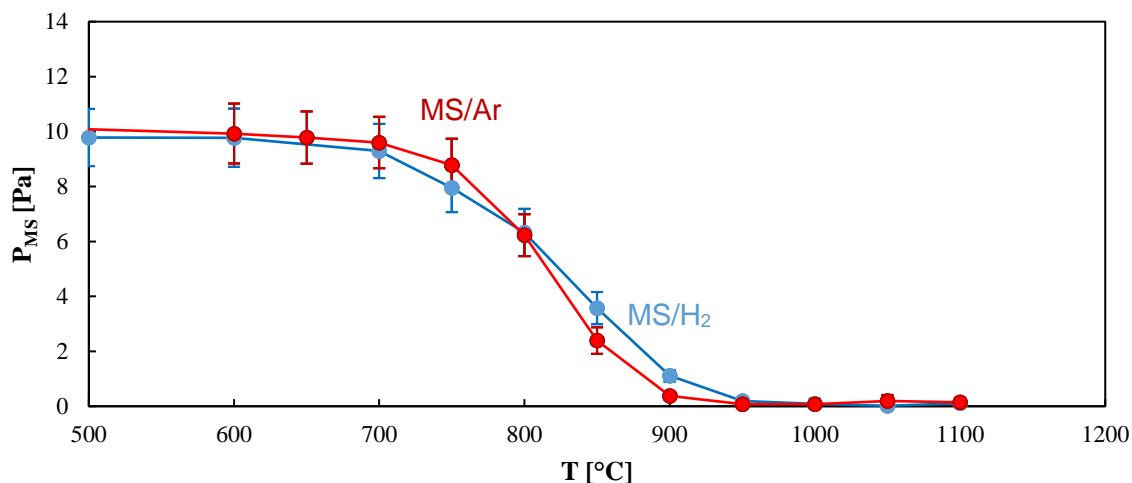


Figure 31.4 : Suivi par IRTF en sortie de réacteur de la décomposition de MS en fonction de la température pour les systèmes MS/Ar et MS/H<sub>2</sub> à P<sub>MS,ini</sub> = 0,01 kPa ; Q<sub>tot</sub> = 300 sccm ; P = 0,5 kPa.

Conformément à ce qui a été vu pour la vitesse de dépôt, aucun changement significatif de la décomposition de MS n'est apporté par l'utilisation de H<sub>2</sub> à la place de l'argon.

La quantité de CH<sub>4</sub> produit sous H<sub>2</sub> ou Ar est comparée en Figure 32.4.

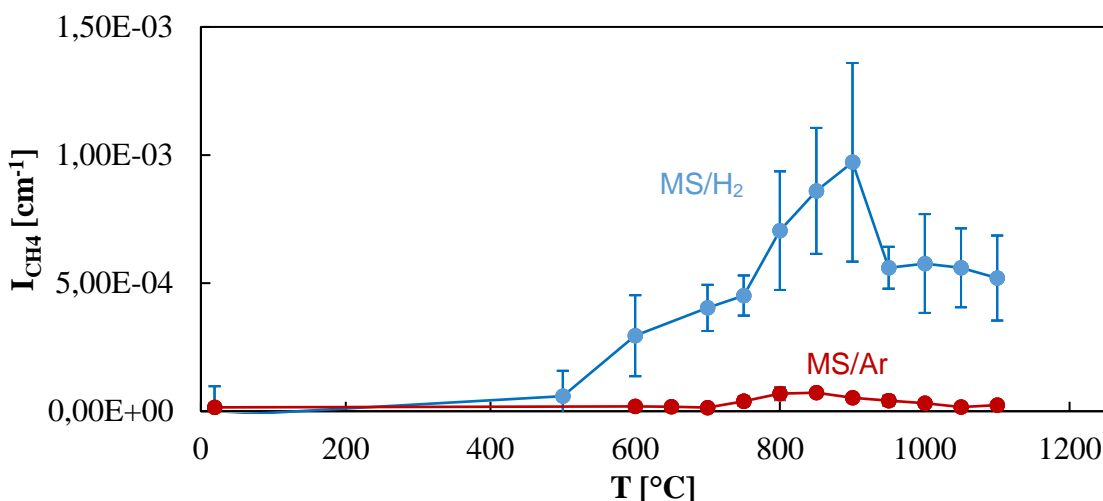


Figure 32.4 : Suivi par IRTF en sortie de réacteur de l'aire sous les pics de CH<sub>4</sub> en fonction de la température pour les systèmes MS/Ar et MS/H<sub>2</sub> à P<sub>MS,ini</sub> = 0,01 kPa ; Q<sub>tot</sub> = 300 sccm ; P = 0,5 kPa.

Bien que l'hydrogène n'affecte pas la décomposition de MS, il joue un rôle important sur la proportion de CH<sub>4</sub> produit. Cela peut s'expliquer notamment par la réduction des radicaux (CH<sub>3</sub>•) produit pendant les processus homogènes ou hétérogènes. Ce résultat est aussi à relier à la plus grande quantité de carbone libre déposé dans le régime RTM pour le système MS/Ar, relativement à MS/H<sub>2</sub> (A.4.ii.). Le méthane est en effet généralement décrit dans la littérature comme présentant un coefficient de collage particulièrement faible vis-à-vis de celui de CH<sub>3</sub>• [18–20].

## 5. Influence du rapport surface/volume

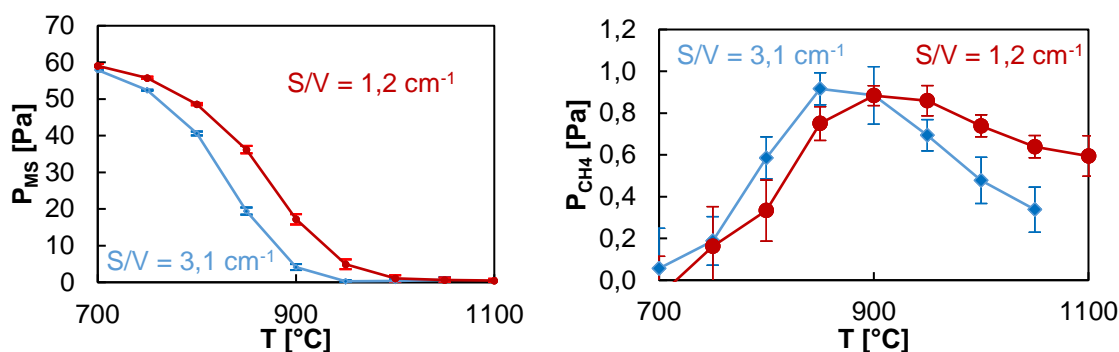


Figure 33.4 : Suivi par IRTF en sortie de réacteur de la décomposition de MS (à gauche) et de l'aire sous les pics de  $CH_4$  (à droite) en fonction de la température à  $(Ar/MS)_{ini} = 10 \text{ kPa}$  ;  $Q_{tot} = 300 \text{ sccm}$  ;  $P = 0,5 \text{ kPa}$  pour deux rapports  $S/V$  différents.

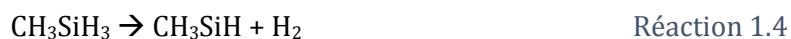
La Figure 33.4 montre que la teneur en MS dans le mélange diminue quand le rapport  $S/V$  augmente. Ceci peut traduire une adsorption de MS sur le substrat, une décomposition de MS activée par les chocs sur les parois ou bien la présence de réactions secondaires entre le méthylsilane et les produits formés par les réactions hétérogènes.

En régime RCC, la teneur en  $CH_4$  semble augmenter lorsque la surface réactionnelle est plus grande. Ce résultat peut indiquer qu'une partie de ce produit est formé à partir de réactions hétérogènes ou catalysées par les surfaces dans ce domaine. À plus haute température, la concentration de  $CH_4$  diminue davantage quand le rapport  $S/V$  est élevé. Ceci peut être lié à une consommation de  $CH_3\cdot$  par les réactions hétérogènes contribuant au dépôt de carbone.

## C. Discussion

### 1. Réactivité en phase homogène et hétérogène

Comme vu en chapitre 1, les réactions principales de décomposition du méthylsilane ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux de la littérature [3,4,17,21]. Elles sont rappelées ci-dessous :



Comme introduit en B.3., les énergies d'activation de ces réactions sont toutes supérieures à  $265 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elles ne sont donc probablement pas à l'origine de la voie de consommation principale du MS pour laquelle la valeur de  $E_a$  mesurée est de  $160 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (voir B.3.). De même, Johnson et al. et Abyzov et al. obtiennent des énergies d'activation de décomposition du MS autour de  $210 - 220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse, qui ne correspondent pas non plus à celles des réactions proposées ci-dessus. De plus, similairement, à ce qui a été présenté en B.3, Johnson et al. et Abyzov et al. mettent en évidence un ordre 1 vis-à-vis de la décomposition de MS [1,2]. Ce résultat est cohérent avec la dépendance de la décomposition du MS envers la pression totale mise en évidence en Figure 26.4 et avec les résultats présentés en B.3.. Il a été vu par ailleurs en B.5. que cette réaction est sensible au rapport

surface/volume. Ceci permet donc de supposer que la molécule réagit directement avec le substrat selon la Réaction 5.4.



[ ]\* traduit l'état adsorbé de la molécule, et [S] correspond à un site d'adsorption vacant.

Johnson et al. ainsi que Timofeev et al. évoquent en effet la physisorption de MS sur un site comportant un atome d'hydrogène, avant sa migration vers un site de carbone ou de silicium vacant sur lequel il se chimisorbe [2,22]. Habuka et al. expliquent la formation d'un dépôt de SiC par CVD à basse température ( $T \in [20 ; 800] \text{ }^\circ\text{C}$ ) par adsorption directe de MS en surface de dépôt [23,24]. Ohshita considère que cette réaction est à l'origine du dépôt formé à l'intérieur de microcavités et calcule un coefficient de collage du MS d'environ  $10^{-4} - 10^{-5}$  [8]. L'utilisation d'un réacteur à parois chaudes peut permettre la formation d'une molécule de MS activée en phase homogène ayant un coefficient de collage plus important que celui mesuré en parois froides.

De plus, il convient de noter que Habuka et al. remarquent que le dépôt formé à partir de  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  à basse température est stoppé à partir d'une certaine épaisseur de l'ordre de 200 nm. Ce phénomène peut être évité en effectuant des cycles de traitement thermique et de CVD à basse température à partir de MS [25]. Le dépôt en continu de SiC par CVD à partir de cette molécule, observé à plus haute température, peut être lié à un réarrangement des espèces adsorbées favorisant le collage des molécules qui entrent par la suite en contact avec la surface de dépôt.

Cette étape est décrite par la Réaction 6.4.



$X_b$  signifie que l'atome X est intégré à la structure de la surface.

Cette réaction est probablement celle qui limite la vitesse de dépôt en régime RCC. En effet, les courbes d'Arrhenius de la vitesse de dépôt fournissent une énergie d'activation de  $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (A.1.) supérieure à celle calculée pour la décomposition de MS à partir des résultats IRTF de  $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (B.3). La réaction en phase hétérogène peut alors être décrite par la succession de la Réaction 5.4 suivie par la Réaction 6.4. La très faible proportion d'hydrogène dans les dépôts peut suggérer que l'adsorption d'une molécule sur un site occupé par une molécule de MS n'ayant pas encore pas terminé sa transformation en SiC et la désorption de l'hydrogène est peu probable.

Les Réaction 1.4, 2.4, 3.4 et 4.4 en phase homogène, quant à elles, peuvent également être considérées comme participant au mécanisme de décomposition de MS, avec toutefois un rendement plus faible que la Réaction 5.4. Elles peuvent être notamment liées au phénomène de nucléation en phase homogène observé à 2,0 kPa.  $\text{CH}_3\text{SiH}$  est une espèce très réactive en phase hétérogène, supposé participer efficacement au dépôt, de même que  $\text{CH}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_3\bullet$ ,  $\text{SiH}_2$  et  $\text{SiH}_3\bullet$  [8,18,26].

Le méthane, quant à lui, présente un coefficient d'adsorption plus faible que les autres espèces évoquées précédemment. Il est susceptible de se décomposer en phase homogène, mais uniquement à haute température. Ceci peut expliquer pourquoi il s'agit de la seule espèce observée par IRTF. Il peut être formé à partir de réactions en phase homogène (Réaction 2.4 ou réduction de  $\text{CH}_3\bullet$  produit par la Réaction 4.4). L'analyse du rôle de S/V sur la production de  $\text{CH}_4$  semble également indiquer qu'il est produit à basse température à partir de réactions hétérogènes, par désorption.

Ces réactions sont susceptibles de prédominer à mesure que la température augmente, conduisant à une formation plus importante de  $\text{CH}_4$  lorsque  $T < 900 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 27.4). Pour  $T \geq 900$

°C, la vitesse de production de CH<sub>4</sub> est ralentie du fait, soit de sa décomposition en CH<sub>3</sub>•, soit d'une inhibition de sa formation à partir des réactions homogènes ou hétérogènes (effet de S/V sur sa concentration - Figure 33.4).

## 2. Composition chimique du solide

La formation de CH<sub>3</sub>• pourrait être liée au co-dépôt de carbone mis en évidence en régime RTM. Ce type de dépôt n'a pas été décrit par Johnson et al. en réacteur à parois froides. Ces derniers observent, au contraire, une augmentation de la teneur en silicium libre lors de l'augmentation de la température, attribuée à une forte réactivité hétérogène de SiH<sub>2</sub>. L'utilisation d'un réacteur à parois chaudes, dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire, est susceptible d'augmenter le temps de séjour à haute température et donc l'avancement des réactions des espèces en phase homogène. Ce phénomène favoriserait ainsi la formation d'hydrocarbures présentant des coefficients d'adsorption plus importants (tels que CH<sub>3</sub>•) que ceux observés en parois froides.

Le passage d'un excès de silicium à un excès de carbone libre lorsque la température croît peut alors être expliqué par un changement de précurseur effectif. C'est notamment ce qui est décrit pour le méthyltrichlorosilane. En effet, cette même transition est observée avec ce précurseur lors de la modification du ratio (H<sub>2</sub>/MTS)<sub>ini</sub> injecté [27]. Ce phénomène est lié à des changements de précurseurs effectifs de carbone et de silicium. En réduisant la dilution par l'hydrogène, la phase homogène est supposée s'enrichir en hydrocarbures insaturés présentant des coefficients de collage plus importants que CH<sub>4</sub> [26,28,29].

De façon similaire, Laduye établit une conclusion similaire sur le système SiH<sub>y</sub>Cl<sub>4-x</sub>/C<sub>y</sub>H<sub>z</sub>/H<sub>2</sub> en identifiant des précurseurs effectifs de dépôt responsables du dépôt de carbone ou de silicium libre selon les conditions testées [30].

Pour le méthylsilane, il est donc envisageable que SiH<sub>2</sub> (coefficient de collage : s<sub>SiH<sub>2</sub></sub> ≈ 1), issu de la Réaction 2.4, soit le précurseur effectif de silicium à basse température. Concernant la phase gazeuse carbonée, elle est susceptible d'être composée principalement de CH<sub>4</sub> (s<sub>CH<sub>4</sub></sub> ≈ 1,6.10<sup>-3</sup>), peu réactif en phase hétérogène, provenant de la même voie réactionnelle que SiH<sub>2</sub> (Réaction 2.4). À plus haute température, le méthane peut se décomposer pour former des radicaux méthyl (s<sub>CH<sub>3</sub></sub> = 0,01 [18,19]) susceptibles d'être plus facilement adsorbés. La question est toutefois de savoir ce qu'il advient de SiH<sub>2</sub> à ces températures. Ce dernier peut être consommé par les réactions en phase homogène pour former une espèce plus stable, ou bien être produite en quantités plus faibles.

Cette hypothèse ne tient toutefois pas compte de la Réaction 5.4, supposée présenter un rendement plus élevée que les réactions de décomposition de MS en phase homogènes. Sur la base de cette réaction, une autre hypothèse peut être émise pour expliquer le dépôt de silicium à basse température. En effet, il est possible que CH<sub>3</sub>• soit facilement désorbé à basse température après adsorption de MS, conduisant alors en un solide excédentaire en silicium. L'augmentation de la température peut alors permettre à CH<sub>3</sub>• d'être moins facilement désorbé. L'excès de carbone observé à haute température peut alors être lié à une modification de l'adsorption de MS facilitant la désorption de SiH<sub>3</sub>• à l'inverse de celle de CH<sub>3</sub>•, ou bien être lié à un changement de précurseurs effectifs de silicium et de carbone en phase homogène.

Une troisième hypothèse peut être émise pour expliquer le co-dépôt de carbone formé à haute température. Il a été vu en Figure 3.4 que la teneur en silicium libre du solide formé sur une fibre traversant le réacteur diminue dans le sens du flux gazeux. Lors de l'augmentation de la température, la quantité de dépôt dans le réacteur devient plus importante et peut conduire à un appauvrissement en précurseurs effectifs. Ce phénomène peut ainsi être responsable d'une consommation importante des espèces siliciées ayant un fort coefficient de collage en amont de

l'échantillon. Au niveau de ce dernier, la phase gazeuse formée serait alors appauvrie en précurseur de Si et constituée des précurseurs effectifs de SiC et d'une phase hydrocarbonée de plus en plus réactive en phase hétérogène à mesure que la température et que leur temps passé dans le réacteur augmentent. Entre 600 et 1150 °C, à  $6,7 \cdot 10^{-3}$  kPa, Johnson et al. observent un dépôt de silicium libre en régime RCC sur toute la gamme de température testée. Ce résultat peut provenir de l'emploi de pressions faibles mais aussi de l'utilisation d'un réacteur à parois froides empêchant le dépôt parasite de silicium libre et l'appauvrissement en SiH<sub>2</sub> et en réactif [2].

Outre l'excès de silicium, les dépôts formés à  $T < 1000$  °C à 0,5 kPa, (Ar/MS) = 50 et  $Q_{\text{tot}} = 300$  sccm comportent une faible teneur en hydrogène (Si-H < 1%<sub>at</sub>). L'incorporation de cet élément dans le dépôt semble provenir de l'adsorption de CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SiH ainsi que CH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>. L'augmentation de la température permet alors une plus forte désorption de l'hydrogène [2,7].

### 3. Rôle du gaz diluant

L'hydrogène est produit en phase hétérogène, mais il existe aussi en grande quantité en phase homogène du fait notamment de sa production par la Réaction 1.4 et la Réaction 3.4, ainsi que par sa désorption [2]. Ceci peut expliquer les faibles différences de vitesse de dépôt et de décomposition de précurseur entre les systèmes MS/Ar et MS/H<sub>2</sub>, mises en avant en Figure 15.4 et Figure 31.4.

L'étude thermodynamique des espèces gazeuses formées lors de la CVD à partir d'un système bi-sourcé non chloré a mis en évidence un rôle actif de l'hydrogène et de l'argon sur la quantité de silicium libre dans le matériau [26]. Les résultats sont en désaccord avec ces calculs. Ceci peut être dû à la non-prise en compte des phénomènes cinétiques dans les travaux d'Allendorf, mais aussi à l'utilisation d'une molécule contenant les deux éléments et conservant la liaison Si-C au cours des réactions en phase homogène, jusqu'à l'adsorption et la formation du solide.

On constate, de plus, une diminution de la quantité de carbone libre dans le dépôt à hautes températures (Figure 21.4), ainsi qu'une plus forte production de CH<sub>4</sub> pour le mélange MS/H<sub>2</sub> (Figure 32.4). Ces observations sont similaires à celles faites par Placide lors de l'augmentation de la quantité d'hydrogène dans le système MTS/H<sub>2</sub> [27]. L'hydrogène permet de stabiliser la phase carbonée, en formant des hydrocarbures stables tels que CH<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, présentant des coefficients de collage plus faibles que CH<sub>3</sub>• ou C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. L'hydrogène contribue également à une inhibition de la cinétique de dépôt de carbone par blocage des sites d'adsorption de ces espèces [31]. La réduction de la quantité de carbone libre permet alors d'obtenir des dépôts plus cristallins comme le montrent les spectres Raman présentés en Figure 21.4. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Zhu et al. lors de l'utilisation des systèmes HMDS/Ar ou HMDS/H<sub>2</sub> [32,33]. Ici, il est probable également que le dihydrogène, de par sa conductivité thermique plus élevée que celle de l'argon, conduise à des températures de dépôt plus importantes et une meilleure cristallisation.

### 4. Structure du solide

#### ○ Taille des cristallites

En régime RCC, à 850 °C, du silicium libre et une faible proportion d'hydrogène sont présents dans le matériau. Comme l'excès de carbone, ces impuretés sont susceptibles d'entraver la cristallisation et d'être à l'origine de la faible texturation des cristallites de SiC dans ces conditions [10]. La taille des grains mesurée est alors faible (de l'ordre de quelques nm), comparable à celle donnée par Wang pour le même précurseur entre 650 et 700 °C à  $P = 6 \cdot 10^{-4}$  kPa et un excès de silicium est mesuré [7,34].

Reznik et al. ont comparé les clichés TEM de plusieurs dépôts de SiC réalisés à différentes températures (900, 1000 et 1100 °C) à partir de MTS/H<sub>2</sub> à (H<sub>2</sub>/MTS)<sub>ini</sub> = 4, P = 90 kPa. À 900 et 1000 °C, les solides formés contiennent un excès de silicium et les grains de SiC sont de petite taille et enrobés dans une matrice très désordonnée contenant du silicium libre. À 1100 °C, du carbure de silicium pur est formé. Ce dernier présente de larges colonnes de SiC<sub>β</sub> pouvant contenir du SiC<sub>α</sub> [35]. L'augmentation de la température pour MTS/H<sub>2</sub> et MS/Ar conduit ainsi à une augmentation de la dimension des zones cohérentes par formation de SiC pur.

A partir du méthylsilane, Klein et al. ont étudié la morphologie de SiC formé par HWCVD (Hot-Wire Chemical Vapor Deposition). Ces résultats montrent la présence de colonnes de SiC orientées selon la direction <111> à la plus faible concentration en MS testée (c<sub>MS</sub> = 0,3 %<sub>vol</sub>), pouvant atteindre 100 nm de large et traversant l'épaisseur du dépôt (≈ 600 nm). À plus forte teneur en MS (c<sub>MS</sub> = 1,5 %<sub>vol</sub>), la taille des grains diminue en-dessous de 20 nm, ces derniers sont de moins en moins orientés selon la direction <111> et la densité des fautes d'empilement augmente [11]. Ces observations sont cohérentes avec celles présentées dans ce travail, qui montrent une diminution de T<sub>111</sub> et de la largeur à mi-hauteur des pics de SiC<sub>β</sub> à mesure que P<sub>MS,ini</sub> est augmenté. La réduction de c<sub>MS</sub> en HWCVD semble donc avoir le même effet que l'augmentation de la température en CVD. Ceci peut être lié à une plus faible réorganisation de la surface du dépôt à sursaturation élevée et faible température, conduisant à une plus forte désorganisation du solide formé.

#### ○ **Texture de SiC**

L'élévation de la température conduit également à un changement de la direction préférentielle de croissance de <220> à <111>. Cette transition de texture peut être due à :

- Un changement de mécanisme d'adsorption
- Une différence de sursaturation

Ces deux hypothèses sont discutées par la suite.

#### Changement de mécanisme d'adsorption :

Contrairement aux plans {111} constitués d'une alternance de plans denses d'atomes de silicium et d'atomes de carbone, les plans {220} présentent ces deux éléments en proportion égale. Le méthylsilane, en tant que précurseur effectif de dépôt, semble alors favorable à la croissance de ces plans, du fait notamment de la préexistence de la liaison Si-C dans la molécule et de sa persistance pendant l'adsorption. Cette dernière est effectuée principalement au travers d'une dissociation de la liaison Si-H sur une surface Si(100) [36]. Ce résultat est cohérent avec l'analyse expérimentale menée par Takatsuka et al. [37] et les mécanismes de dépôts proposés par Habuka [23,38,39]. L'augmentation de la température peut toutefois contribuer à l'apparition de nouveaux précurseurs de dépôts ou à une nouvelle voie d'adsorption du méthylsilane sur la surface du substrat [40], conduisant à une croissance selon les plans {111}, susceptible de modifier également les mécanismes de désorption et la composition chimique du dépôt comme vu en C.2.

#### Différence de sursaturation :

Cette hypothèse s'appuie sur le modèle de Pangarov repris par Laduye [30,41]. Il établit une relation entre la sursaturation du mélange gazeux décrivant l'écart de concentration à l'équilibre thermodynamique des espèces présentes au-dessus du substrat et la texture du dépôt formé. Une forte sursaturation privilégie une croissance selon les plans {220} à énergie de surface élevée. Inversement, une sursaturation faible va contribuer à une croissance selon les plans {111} de plus

faible énergie [30,41]. C'est ce qui est observé ici lors de l'augmentation de la température, qui entraîne une réduction de la sursaturation.

Le même constat est effectué par Chin et al. sur la CVD à partir de MTS/H<sub>2</sub>. Les auteurs observent une transition texturale de <220> à <111> lors de l'élévation de la température.

- **Présence de SiC<sub>α</sub> et fautes d'empilement**

Les travaux de Chin et al. mettent également en évidence une augmentation de la quantité de SiC<sub>α</sub> inclu dans la structure SiC<sub>β</sub> lors de l'élévation de la température [42], comme observé entre le dépôt formé à 850 °C et celui réalisé à 900 °C, texturé selon l'axe <111>. Pour le premier, les DEAS obtenus par MET ne révèlent pas la présence de domaines de SiC<sub>α</sub>, contrairement à ce qui a été vu pour le second (A.1.iii.). La microstructure (présence de phases secondaires, d'inclusions de SiC<sub>α</sub>) est donc susceptible également de modifier la texture des grains de SiC<sub>β</sub>.

La présence de ces inclusions de SiC<sub>α</sub> pour le dépôt à 900 °C peut être liée à la faible densité de fautes d'empilement. En effet, Seo et al. expliquent que la diminution de ces défauts dans un cristal de SiC<sub>β</sub> permet une plus forte cristallisation de SiC<sub>α</sub> [43]. La microstructure du dépôt à cette température peut donc être décrite comme une séquence de SiC<sub>β</sub> interrompue par des fautes d'empilements formant localement des polytypes de SiC<sub>α</sub>. Lorsque la densité de fautes d'empilement devient plus grande, comme observé avec VTS/H<sub>2</sub> à 1100 °C, la structure de SiC ne peut plus être clairement identifiée localement et attribuée à un polytype particulier [44,45].

- **Comparaison MS/Ar et VTS/H<sub>2</sub>**

L'élaboration de SiC à 1100 °C sous 2 kPa à partir de VTS/H<sub>2</sub> a permis la croissance de larges colonnes fortement orientée dans la direction <111>. Comparé à ce dépôt, ceux réalisés à partir de MS à 850 et 900 °C et P = 0,5 kPa présentent des colonnes beaucoup plus fines et plus désorientés les uns envers les autres. Ces différences peuvent être liées à une température d'élaboration de SiC à partir de VTS/H<sub>2</sub> plus importante que celles employées pour MS/Ar, conduisant à une meilleure cristallisation des grains de SiC. Pedersen et al. expliquent également que la présence de chlore permet de limiter la nucléation de SiC en faveur de sa croissance, en inhibant la cinétique de dépôt [46].

Il est surprenant toutefois de constater que les images MET des dépôts réalisés à partir des deux systèmes montre une diminution de la densité de fautes d'empilement au sein des colonnes de SiC lors de l'utilisation du précurseur non chloré. L'utilisation de MS semble donc favoriser l'organisation cristalline des grains de SiC malgré leur désorientation les uns par rapport aux autres. L'origine de cette structure et microstructure particulière peut être liée à la nature du précurseur effectif de dépôt et à son aptitude à se chimisorber à la surface d'un grain de SiC de structure et d'orientation données.

## Conclusion

La comparaison de la courbe d'Arrhenius obtenue pour le méthylsilane avec celle acquise dans les conditions de référence pour le vinyltrichlorosilane et le méthyltrichlorosilane (Figure 34.4), met clairement en évidence une plus forte réactivité hétérogène du précurseur non chloré ou de ses intermédiaires réactionnels. Cette particularité s'accompagne de la formation d'un solide à plus basse température, pression totale et concentration en précurseur que dans le cas des deux réactifs chlorés et d'un rendement solide proche de 100%<sub>mol</sub> à 1000 °C et 0,5 kPa (contre 40%<sub>mol</sub> pour le VTS et 20%<sub>mol</sub> pour le MTS à 1000°C et 2,0 kPa).



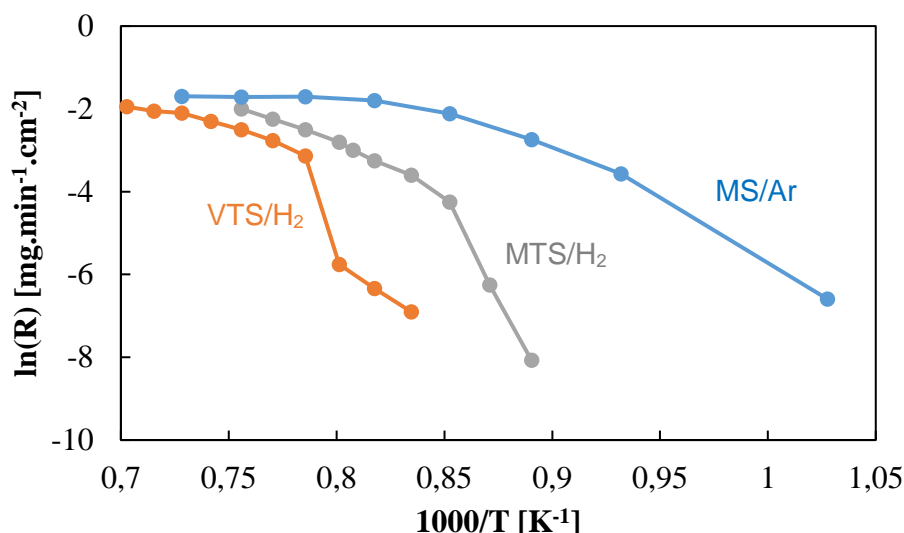


Figure 34.4 : Comparaison des courbes d'Arrhenius de MTS/H<sub>2</sub>, VTS/H<sub>2</sub> et MS/Ar (courbe grise - (H<sub>2</sub>/MTS)<sub>ini</sub> = 10, Q<sub>tot</sub> = 150 sccm, P = 2,5 kPa) ; VTS/H<sub>2</sub> (courbe orange - (H<sub>2</sub>/VTS)<sub>ini</sub> = 13, Q<sub>tot</sub> = 150 sccm, P = 2,0 kPa) ; MS/Ar (courbe bleue - (Ar/MS)<sub>ini</sub> = 50, Q<sub>tot</sub> = 300 sccm, P = 0,5 kPa).

Cette forte réactivité du méthylsilane en phase hétérogène s'expliquerait par son aptitude à s'adsorber directement sur le substrat. Ce mécanisme d'adsorption est susceptible de varier avec la température conduisant alors à des changements de composition chimique et de texture. En phase homogène, le méthylsilane permet la formation d'espèces très réactives telles que CH<sub>3</sub>SiH et SiH<sub>2</sub> dès les basses températures (qui présentent des coefficients de collage proches de 1 [8,18]). Le silylène SiH<sub>2</sub>, plus particulièrement, peut être à l'origine également de la présence de silicium libre co-déposé dans le solide. En régime RTM, cette espèce est susceptible d'être consommée par les réactions hétérogènes en amont du substrat, tandis que la phase carbonée davantage maturée et moins sujette à ces phénomènes d'appauvrissement, deviendrait de plus en plus réactive en phase hétérogène et conduirait à un excès de carbone libre en zone chaude.

Ces propositions de mécanisme demandent toutefois à être validées par une modélisation prenant en compte l'évolution des espèces dans le réacteur et leur consommation sur les parois et l'échantillon.

Il y a donc un fort intérêt à utiliser le méthylsilane pour réduire la température de dépôt de SiC tout en améliorant le rendement de SiC déposé. Il est toutefois préférable d'utiliser des températures supérieures à 900 °C en vue d'accroître la réactivité en phase hétérogène des espèces carbonées formées, ceci afin de compenser l'excès de silicium libre. Il est aussi envisageable d'ajouter au MS un hydrocarbure tel que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, qui est réactif à basse température pour compenser l'excès de silicium.

L'utilisation d'une pression réduite pour la formation de SiC pur semble également un autre moyen pour obtenir un dépôt stœchiométrique. Dans le cadre de la thèse, il a été vu que l'utilisation de pressions partielles en méthylsilane plus faibles et l'utilisation de l'hydrogène comme gaz diluant pourrait permettre de réduire la quantité de carbone libre déposé en régime RTM (Figure 17.4) à pression totale élevée et ainsi permettre la formation de SiC pur. Ce paramètre peut en effet constituer un verrou technologique lors d'une transposition à l'échelle industrielle

## Références

- [1] A.M. Abyzov, E.P. Smirnov, Kinetics of SiC chemical vapor deposition from methylsilane, *Inorganic Materials*. 36 (2000) 884–890.
- [2] A.D. Johnson, J. Perrin, J.A. Mucha, D.E. Ibbotson, Kinetics of silicon carbide CVD: surface decomposition of silacyclobutane and methylsilane, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12937–12948. doi:10.1021/j100151a049.
- [3] I.M. Davidson, M.A. Ring, Primary processes in the low-pressure pyrolysis of methylsilane, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 76 (1980) 1520–1525.
- [4] B.A. Sawrey, H.E. O’Neal, M.A. Ring, D. Coffey, The gas-phase decomposition of methylsilane. Part III. Kinetics, *International Journal of Chemical Kinetics*. 16 (n.d.) 31–39. doi:10.1002/kin.550160106.
- [5] P.S. Neudorfl, O.P. Strausz, Pyrolysis of monomethyl- and dimethylsilane. The role of molecular and radical processes, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 241–242. doi:10.1021/j100491a022.
- [6] C.W. Liu, J.C. Sturm, Low temperature chemical vapor deposition growth of  $\beta$ -SiC on (100) Si using methylsilane and device characteristics, *Journal of Applied Physics*. 82 (1997) 4558–4565.
- [7] L. Wang, *Deposition and Characterization of Amorphous and Nanocrystalline SiC*, Thèse, Griffith University, 2009.
- [8] Y. Ohshita, Reactants in SiC chemical vapor deposition using CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> as a source gas, *Journal of Crystal Growth*. 147 (1995) 111–116. doi:10.1016/0022-0248(94)00656-3.
- [9] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from {CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>}/{H<sub>2</sub>} gas precursor, *Journal of Crystal Growth*. 155 (1995) 198–204. doi:10.1016/0022-0248(95)00180-8.
- [10] A. Josiek, CVD dans le système CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>: cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC+Si, modélisation, Bordeaux 1, 1995. <http://www.theses.fr/1995BOR10613> (accessed August 23, 2018).
- [11] S. Klein, L. Houben, R. Carius, F. Finger, W. Fischer, Structural properties of microcrystalline SiC deposited at low substrate temperatures by HWCVD, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 (2006) 1376–1379. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.047.
- [12] B. Cossou, *Elaboration par CVI/CVD et caractérisation de dépôts dans le système Si-N(-O)*, Université de Bordeaux, 2018.
- [13] A.C. Jones, M.L. Hitchman, eds., *Overview of Chemical Vapor Deposition*, in: *Chemical Vapour Deposition*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008: pp. P007-P015. doi:10.1039/9781847558794-FP007.
- [14] C.E. Morosanu, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, Elsevier, 1990.
- [15] J.H. Miller, Methylsilane derived silicon carbide particle coatings produced by fluid-bed chemical vapor deposition, Ph.D. Thesis. (2006). <http://adsabs.harvard.edu/abs/2006PhDT.....236M> (accessed March 5, 2018).

- [16] J.-M. Costantini, S. Miro, O. Pluchery, FTIR study of silicon carbide amorphization by heavy ion irradiations, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 095301. doi:10.1088/1361-6463/aa5614.
- [17] M.S. Gordon, T.N. Truong, Potential primary pyrolysis processes of methylsilane, *Chemical Physics Letters*. 142 (1987) 110–114. doi:10.1016/0009-2614(87)87261-5.
- [18] G.M. Petrov, J.L. Giuliani, Model of a two-stage rf plasma reactor for SiC deposition, *Journal of Applied Physics*. 90 (2001) 619–636. doi:10.1063/1.1373701.
- [19] Ö. Danielsson, A. Henry, E. Janzén, Growth rate predictions of chemical vapor deposited silicon carbide epitaxial layers, *Journal of Crystal Growth*. 243 (2002) 170–184. doi:10.1016/S0022-0248(02)01486-0.
- [20] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from  $\{\text{CH}_3\text{SiCl}_3\}/\{\text{H}_2\}$  gas precursor, *Journal of Crystal Growth*. 155 (1995) 205–213. doi:10.1016/0022-0248(95)00181-6.
- [21] C. Raffy, E. Blanquet, M. Pons, C. Bernard, C.F. Melius, M.D. Allendorf, Contribution to the modeling of CVD silicon carbide growth, *Le Journal de Physique IV*. 09 (1999) Pr8-205-Pr8-212. doi:10.1051/jp4:1999825.
- [22] A. Timofeev, E. Bogatchev, A. Lahin, Composites with silicon carbide obtained from monomethylsilane by CVI method, *Proceedings of the 5th International Conference on High-Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC 5*. (2004) 87–92.
- [23] H. Habuka, H. Ohmori, Y. Ando, Silicon carbide film deposition at low temperatures using monomethylsilane gas, *Surface and Coatings Technology*. 204 (2010) 1432–1437. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.09.044.
- [24] H. Habuka, Y. Ando, M. Tsuji, Room temperature process for chemical vapor deposition of amorphous silicon carbide thin film using monomethylsilane gas, *Surface and Coatings Technology*. 206 (2011) 1503–1506. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.09.037.
- [25] H. Habuka, M. Watanabe, Y. Miura, M. Nishida, T. Sekiguchi, Polycrystalline silicon carbide film deposition using monomethylsilane and hydrogen chloride gases, *Journal of Crystal Growth*. 300 (2007) 374–381. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.01.003.
- [26] M.D. Allendorf, R.J. Kee, A Model of Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 841–852. doi:10.1149/1.2085688.
- [27] M. Placide, *Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium, Bordeaux 1, 2007*. <http://www.theses.fr/2007BOR13442> (accessed March 15, 2018).
- [28] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, On the Homogeneous Chemistry of the Thermal Decomposition of Methyltrichlorosilane Thermodynamic Analysis and Kinetic Modeling, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1599–1611. doi:10.1149/1.2054969.
- [29] G. Chollon, F. Langlais, M. Placide, P. Weisbecker, Transient stages during the chemical vapour deposition of silicon carbide from  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ : impact on the physicochemical and interfacial properties of the coatings, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 6075–6087. doi:10.1016/j.tsf.2012.05.066.
- [30] G. Laduye, *CVD du carbure de silicium à partir du système  $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}/\text{C}_y\text{H}_z/\text{H}_2$  : étude expérimentale et modélisation*, phdthesis, Université de Bordeaux, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01477657/document> (accessed December 12, 2017).

- [31] A. Becker, Z. Hu, K.J. Hüttinger, A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons, *Fuel*. 79 (2000) 1573–1580. doi:10.1016/S0016-2361(00)00030-2.
- [32] P.P. Zhu, R. Tu, S. Zhang, M.X. Han, Q.F. Xu, Q.Y. Sun, L.M. Zhang, T. Goto, J.S. Yan, S.S. Li, The effect of diluent gases on the growth of  $\beta$ -SiC films by laser CVD with HMDS, *Materials Research Innovations*. 19 (2015) S10-403-S10-407. doi:10.1179/1432891715Z.0000000002208.
- [33] G.-S. Chung, K.-S. Kim, Raman scattering of polycrystalline 3C-SiC film deposited on AlN buffer layer by using CVD with HMDS, *Microelectronics Journal*. 39 (2008) 1405–1407. doi:10.1016/j.mejo.2008.06.053.
- [34] F. Langlais, F. Loumagne, D. Lespiaux, S. Schamm, R. Naslain, Kinetic Processes in the CVD of SiC from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> in a Vertical Hot-Wall Reactor, *J. Phys. IV France*. 05 (1995) C5-105-C5-112. doi:10.1051/jphyscol:1995510.
- [35] B. Reznik, D. Gerthsen, W. Zhang, K.J. Hüttinger, Microstructure of SiC deposited from methyltrichlorosilane, *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (2003) 1499–1508. doi:10.1016/S0955-2219(02)00364-3.
- [36] Y.-Q. Qu, J. Li, K.-L. Han, Dissociative Adsorption of Methylsilane on the Si(100)-2 × 1 Surface, *The Journal of Physical Chemistry B*. 108 (2004) 15103–15109. doi:10.1021/jp0376018.
- [37] T. Takatsuka, M. Fujiu, M. Sakuraba, T. Matsuura, J. Murota, Surface reaction of CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> on Ge(100) and Si(100), *Applied Surface Science*. 162–163 (2000) 156–160. doi:10.1016/S0169-4332(00)00185-9.
- [38] H. Habuka, Y. Tanaka, In-Situ Monitoring of Chemical Vapor Deposition from Trichlorosilane Gas and Monomethylsilane Gas Using Langasite Crystal Microbalance, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 03 (2013) 61. doi:10.4236/jsemat.2013.31A009.
- [39] H. Habuka, M. Tsuji, Chemical vapor deposition of amorphous silicon carbide thin films on metal surfaces using monomethylsilane gas at low temperatures, *Surface and Coatings Technology*. 217 (2013) 88–93. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.11.078.
- [40] H. Nakazawa, M. Suemitsu, Dissociative adsorption of monomethylsilane on Si(100) as revealed by comparative temperature-programmed desorption studies on H/, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/, and MMS/Si(100), *Applied Surface Science*. 162–163 (2000) 139–145. doi:10.1016/S0169-4332(00)00182-3.
- [41] N.A. Pangarov, On the crystal orientation of electrodeposited metals, *Electrochimica Acta*. 9 (1964) 721–726. doi:10.1016/0013-4686(64)80060-8.
- [42] J. Chin, P.K. Gantzel, R.G. Hudson, The structure of chemical vapor deposited silicon carbide, *Thin Solid Films*. 40 (1977) 57–72. doi:10.1016/0040-6090(77)90103-1.
- [43] W.-S. Seo, C.-H. Pai, K. Koumoto, H. Yanagida, Roles of Stacking Faults in the Phase Transformation of SiC, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 3 (1992) 227–232.
- [44] S. Schamm, A. Mazel, D. Dorignac, J. Sévely, HREM identification of “one-dimensionally-disordered” polytypes in the SiC (CVI) matrix of SiC/SiC composites, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2 (1991) 59–73. doi:10.1051/mmm:019910020105900.

[45] T.L. Daulton, T.J. Bernatowicz, R.S. Lewis, S. Messenger, F.J. Stadermann, S. Amari, Polytype distribution of circumstellar silicon carbide, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 67 (2003) 4743–4767. doi:10.1016/S0016-7037(03)00272-2.

[46] H. Pedersen, S. Leone, O. Kordina, A. Henry, S. Nishizawa, Y. Koshka, E. Janzén, Chloride-Based CVD Growth of Silicon Carbide for Electronic Applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2434–2453. doi:10.1021/cr200257z.

## Annexe 1.4 : Spectres Raman des dépôts formés à 2 kPa

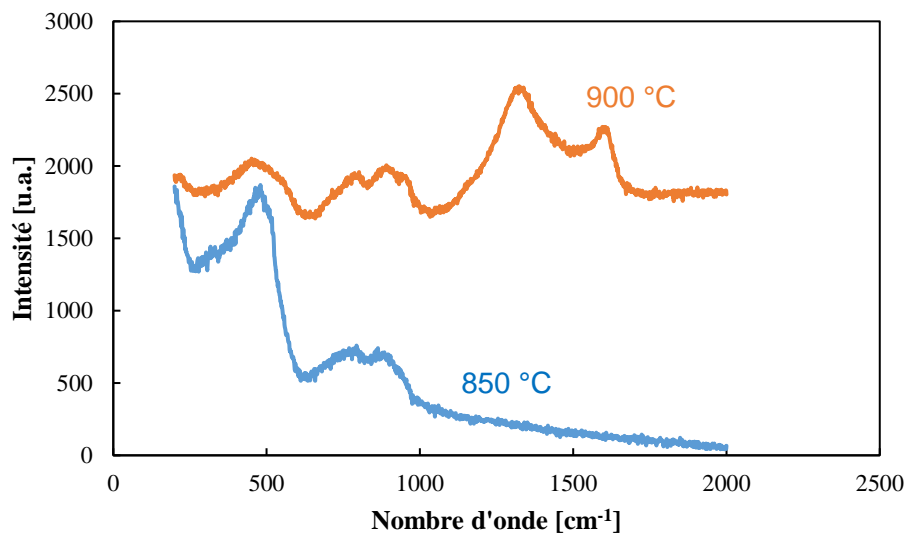


Figure 35.4 : Spectre Raman d'un dépôt réalisé à partir pour  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ,  $Q_{tot} = 300$  sccm et  $P = 2$  kPa.



# Chapitre 5 : Analyse des mécanismes en phase homogène et implications sur l'infiltration

## Table des matières

Introduction .....	173
A. Mécanismes réactionnels liés aux deux systèmes .....	174
1. Calculs ab initio .....	174
2. Calculs de l'équilibre thermodynamique.....	175
3. Calcul des constantes cinétiques.....	177
i. VTS/H <sub>2</sub> .....	177
ii. MS/Ar/H <sub>2</sub> .....	179
4. Evolution de la phase homogène dans la zone chaude .....	182
i. Décomposition du VTS .....	182
ii. Produits formés en zone chaude à partir de VTS/Ar.....	183
iii. Produits formés en zone chaude à partir de VTS/H <sub>2</sub> .....	185
5. Systèmes MS/Ar et MS/H <sub>2</sub> .....	188
i. Décomposition du précurseur.....	188
ii. Produits formés en zone chaude .....	189
B. Comportement en infiltration .....	191
1. Influence de la taille du pore.....	192
2. Système VTS/H <sub>2</sub> .....	193
i. Influence de la température .....	193
ii. Optimisation de l'infiltration .....	199
3. Système MS/(Ar  H <sub>2</sub> ) .....	200
i. Influence de la température .....	200
ii. Optimisation de l'infiltration .....	203
B. Discussion.....	207
1. Mécanismes de dépôt à partir du VTS.....	207
i. Décomposition du VTS en l'absence d'hydrogène .....	207
ii. Décomposition du VTS en présence d'hydrogène.....	208
2. Infiltration à partir de VTS.....	210
i. Infiltration à 950 °C .....	210
ii. Rôle de la température et de la pression .....	211
3. Décomposition du méthylsilane.....	212



4. Infiltration à partir de MS .....	214
i. Comparaison à la littérature .....	214
ii. Formation de whiskers en CVI.....	214
iii. Rôle du gaz diluant.....	215
5. Comparaison des systèmes MS/Ar et VTS/H <sub>2</sub> en CVI.....	216
Conclusions.....	217
Références.....	220
Annexe 1.5 : Coefficients NASA calculés par une méthode ab initio.....	223
Annexe 2.5 : Comparaison des modèles thermodynamiques et cinétiques .....	224
Annexe 3.5 : Paramètres utilisés pour le calcul de la constante cinétique de la <b>Réaction 1.5</b> et de la <b>Réaction 5.5</b> .....	225
Annexe 4.5 : Constantes cinétiques des réactions de décomposition du MS .....	227
Annexe 5.5 : Cinétique de décomposition du MS (Sawrey et al. [21]) .....	229
Annexe 6.5 : Morphologie de la surface du dépôt de SiC au sein des macropores .....	230
Annexe 7.5 : Analyse par spectrométrie Raman des dépôts par CVD dans les conditions testées à partir de MS.....	231

## Introduction

L'étude expérimentale des deux précurseurs a mis en évidence le lien fort entre la vitesse de dépôt, la composition chimique et la phase homogène formée en sortie de réacteur. Ainsi, dans le cas du vinyltrichlorosilane, la formation d'espèces hydrocarbonées à forts coefficients de collage serait responsable d'un dépôt de carbone  $sp^2$ , associé à une vitesse de dépôt faible, et dû à une inhibition de l'adsorption des précurseurs de silicium (chapitre 3). Le méthylsilane, lui, semble plutôt être directement adsorbé pour donner lieu à un excès de silicium ou de carbone, en fonction des conditions d'élaboration (chapitre 4).

Ce chapitre a pour objectif de vérifier la pertinence des mécanismes proposés aux chapitres précédents par une modélisation des mécanismes chimiques au sein du réacteur. Celle-ci doit permettre l'identification des précurseurs effectifs de dépôts et des conditions dans lesquelles ces derniers sont susceptibles d'être formés. L'influence de la température, de la pression, du gaz diluant et du temps de séjour sur la concentration des précurseurs effectifs de dépôt sera également évaluée. Un modèle de chimie homogène sera alors proposé pour chacun des précurseurs en discutant notamment des différences entre les systèmes chimiques.

Des essais d'infiltration similaires à ceux réalisés par Ohshita et al. à partir de MS/H<sub>2</sub> [1] ont également été réalisés. Ces derniers permettront d'apporter une compréhension supplémentaire sur la réactivité hétérogène des différents précurseurs effectifs formés, en estimant le rôle du temps de séjour et de leur appauvrissement dans le milieu poreux modèle.

## A. Mécanismes réactionnels liés aux deux systèmes

### 1. Calculs ab initio

Le calcul des constantes thermodynamiques effectué à partir de la démarche explicitée en chapitre 2 a été réalisé pour les molécules  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SiH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ , supposées intervenir dans les mécanismes de décomposition associés au vinyltrichlorosilane et au méthylsilane (voir les discussions des chapitres 3 et 4).

Pour le méthylsilane, comme pour le méthyltrichlorosilane, on observe un bon accord avec les travaux de la littérature (Figure 1.5).

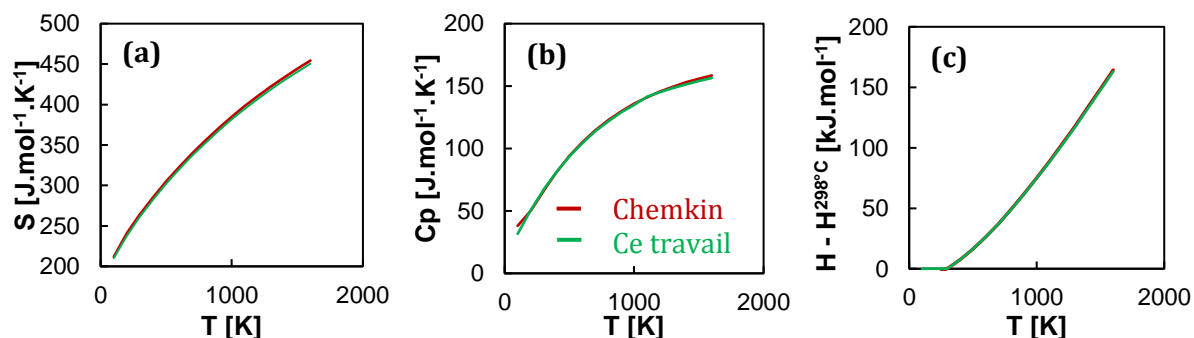


Figure 1.5 : Evolution de l'entropie (a) ; de la capacité calorifique (b) et de l'enthalpie (c) en fonction de la température pour le MS

L'écart vis-à-vis des valeurs données par Chemkin est inférieur à 1,7% pour l'entropie, 4,4% pour la capacité calorifique et 1,3% pour l'enthalpie. Des erreurs similaires sont retrouvées entre la littérature et les données thermodynamiques calculées pour  $\text{CH}_3\text{SiH}$  et  $\text{CH}_2\text{SiH}_2$ .

Pour le VTS, ces informations sont également disponibles au sein de la base de données de Chemkin, mais une différence plus importante avec les valeurs calculées dans ce travail a été mise en évidence (Figure 2.5).

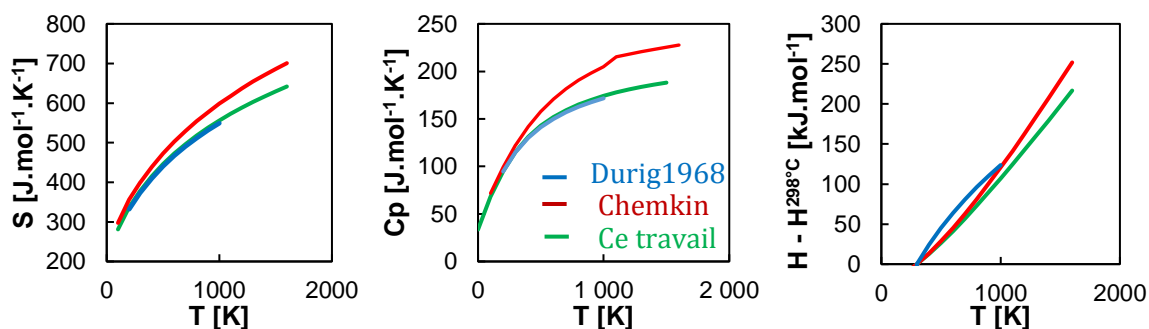


Figure 2.5 : Evolution de l'entropie (a) ; de la capacité calorifique (b) et de l'enthalpie (c) en fonction de la température pour le VTS

Les valeurs présentes dans la base de données Chemkin proviennent de calculs ab initio (BAC-MP4) [2]. Allendorf et al. ont également constaté une erreur sur la valeur d'enthalpie calculée selon cette méthode pour une molécule proche de VTS :  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiHCl}_2$  [3]. Il est probable que le niveau de théorie utilisé ne soit pas suffisant pour des calculs associés à des molécules relativement lourdes à couches électroniques pleines présentant une double liaison [4]. Un bon accord est toutefois obtenu par comparaison avec les données thermodynamiques calculées par Durig et al. à partir de mesures expérimentales des fréquences de vibration [5]. L'erreur relative

vis-à-vis de la littérature est estimée à environ 15% pour l'enthalpie, 1,5% pour l'entropie et à 2,0% pour la capacité calorifique.

Ces fréquences ont également été mesurées expérimentalement lors de ce travail et ont pu être comparées à celles calculées par des méthodes ab initio. Les deux spectres obtenus montrent une bonne corrélation entre l'expérience et la modélisation (Figure 3.5).

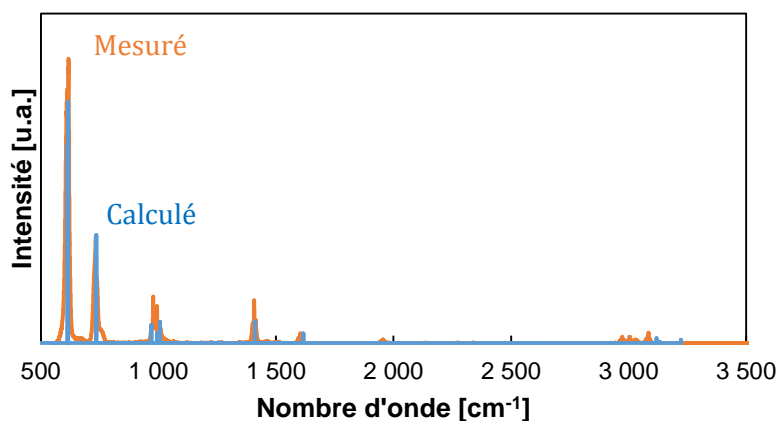


Figure 3.5 : Comparaison des spectres du vinyltrichlorosilane mesuré expérimentalement et issu de calculs ab initio (CR-CCL/cc-pVDZ//ROMP2/cc-pVDZ).

Enfin, pour l'éthyltrichlorosilane, un bon accord est cette fois obtenu vis-à-vis des données de Chemkin ainsi que de celles de Van Dalen et al. [6]. L'erreur est inférieure à 4% pour l'ensemble des informations thermodynamiques calculées.

L'ensemble de ces données a permis la construction de polynômes NASA pour l'ensemble des espèces citées précédemment. Ces informations, données en annexe 1.5, ont été utilisées pour des calculs de prédiction de l'équilibre thermodynamique à partir des deux précurseurs étudiés.

## 2. Calculs de l'équilibre thermodynamique

Les informations thermodynamiques calculées ont été ajoutées aux bases de données décrites au chapitre 2 pour les systèmes Si-C-H et Si-C-H-Cl. Les évolutions de la phase homogène formée à l'équilibre thermodynamique ont ensuite été comparées à celles obtenues dans les travaux de De Persis [7] et de Laduye [8] pour les deux systèmes (voir annexe 2.5).

Les modèles ainsi constitués ont alors été utilisés pour prédire l'équilibre thermodynamique dans les conditions de dépôt propres au VTS et au MS présentées aux chapitres précédents.

- **VTS/H<sub>2</sub> et VTS/Ar**

Pour le vinyltrichlorosilane, les conditions testées numériquement sont  $(H_2/VTS)_{ini} = 10$ ,  $P = 2$  kPa et  $T \in [750 ; 1550]$  °C. L'effet du remplacement de l'hydrogène par l'argon sur l'équilibre thermodynamique a également été étudié.

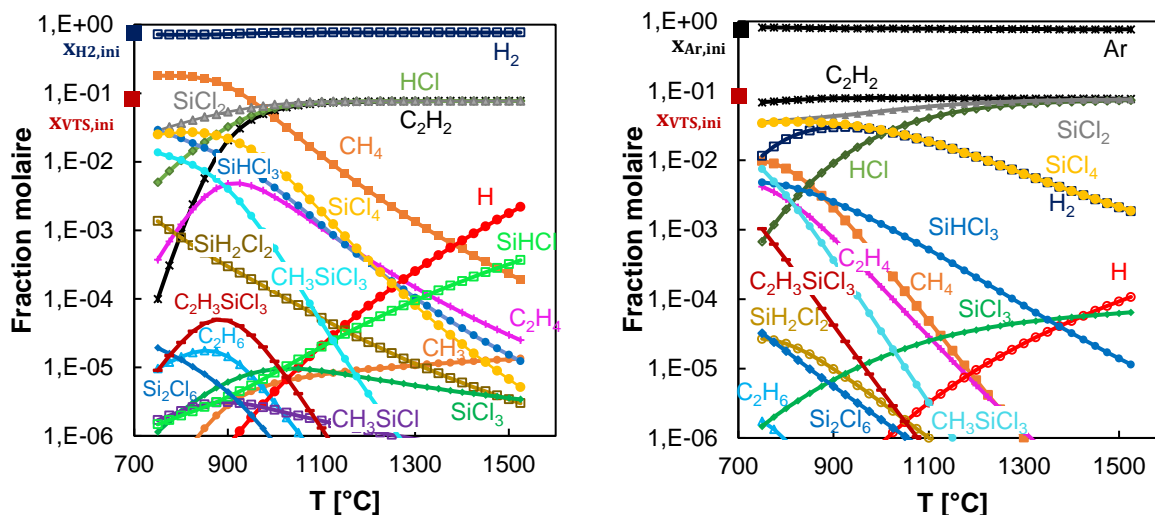


Figure 4.5 : Prédiction de l'équilibre thermodynamique à 0,5 kPa et  $T \in [750 ; 1550]$  °C pour  $x_{VTS} = 0,091\%_{vol}$  ;  $x_{H_2} = 0,909\%_{vol}$  (à gauche) ;  $x_{VTS} = 0,091\%_{vol}$  ;  $x_{Ar} = 0,909\%_{vol}$  (à droite).

Pour les deux mélanges initiaux considérés, les espèces ayant les plus fortes concentrations sont :  $CH_4$  et  $C_2H_2$ , pour les hydrocarbures,  $SiCl_2$  et  $SiCl_4$  pour les chlorosiliciées, ainsi que  $H_2$  et  $HCl$ .  $CH_3SiCl_3$  (MTS) est également présent à basse température en quantité non négligeable ( $x_{MTS} > 1 \times 10^{-3}$  à  $T < 900$  °C), mais sa concentration diminue fortement au-delà de 900 °C.

À  $T < 1100$  °C, le mélange VTS/ $H_2$  conduit en de fortes proportions des  $SiCl_2$ ,  $SiHCl_3$ , de  $SiCl_4$  et de  $CH_4$ . La présence de  $CH_4$  en concentrations élevées n'est pas retrouvée par IRTF (chapitre 3). Cette différence provient de la non-prise en compte des phénomènes cinétiques. De même, l'analyse IRTF a montré la présence de fortes teneurs en  $C_2H_4$  à  $T < 1000$  °C à 2 kPa, non prédit comme étant l'espèce hydrocarbonée la plus stable à l'équilibre (Figure 4.5). Ce dernier n'est en effet pas atteint aux conditions où la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques. L'absence de  $SiCl_2$  sur les spectres IRTF enregistré en sortie de réacteur après refroidissement des gaz et présentés au chapitre 3 provient de la non-stabilité de cette espèce à température ambiante. Le système VTS/ $Ar$ , quant à lui, présente des concentrations en  $SiHCl_3$  et en  $CH_4$  inférieures à celles observées avec VTS/ $H_2$  à ces températures. En contre partie, l'équilibre thermodynamique pour ce mélange prédit de plus fortes proportions de  $SiCl_4$  et de  $C_2H_2$ .

L'augmentation de la température à  $T > 1100$  °C conduit pour les deux systèmes à une élévation des concentrations de  $C_2H_2$ ,  $SiCl_2$  et  $HCl$  et à une diminution de celles de  $C_2H_4$ ,  $SiHCl_3$  et  $SiCl_4$ . Ces évolutions sont similaires (à l'exception de  $SiCl_2$  non détecté en sortie de réacteur) à celles mises en évidence en régime RCC2 + RTM avec VTS/ $H_2$  par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier au chapitre 3, lorsque les réactions chimiques sont considérées comme relativement rapides vis-à-vis des transferts de masse et que le mélange gazeux formé se rapproche de celui prédit par l'équilibre thermodynamique.

- **MS/ $H_2$  et MS/ $Ar$**

Pour le méthylsilane, les conditions testées sont  $(H_2/MS)_{ini} = 50$ ,  $P = 0,5$  kPa et  $T \in [750 ; 1550]$  °C. Comme dans le cas du vinyltrichlorosilane, l'effet du remplacement de l'hydrogène par l'argon sur l'équilibre thermodynamique a été considéré. Ces conditions sont à rapprocher de celles présentées au chapitre 4 lors de l'étude de l'influence de la température sur la phase homogène. Les résultats thermodynamiques sont donnés en Figure 5.5.

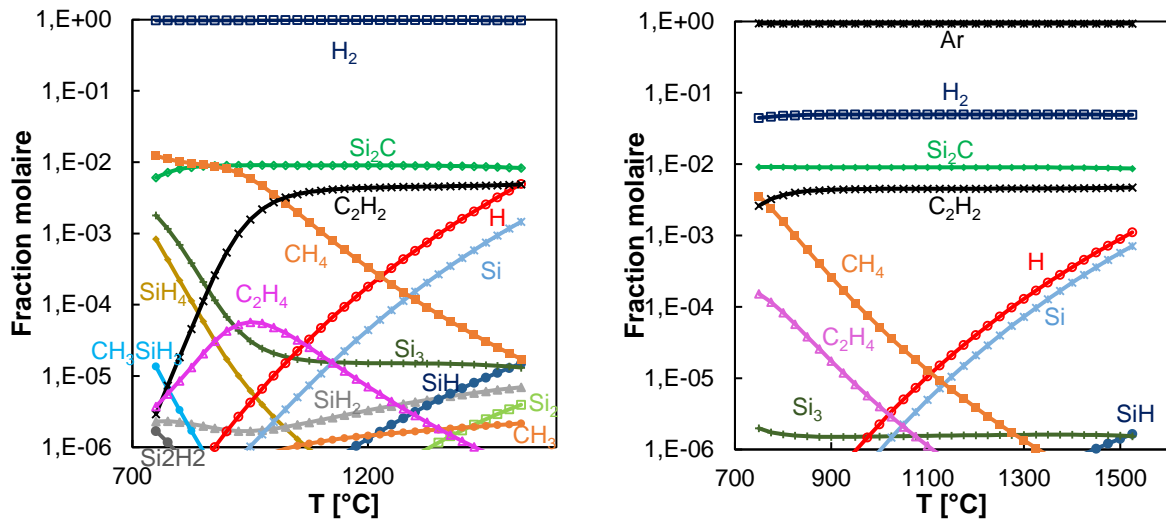


Figure 5.5 : Prédiction de l'équilibre thermodynamique à 0,5 kPa et  $T \in [750 ; 1550]$  °C pour  $x_{MS} = 0,019\%_{vol}$  ;  $x_{H_2} = 0,981\%_{vol}$  (à gauche)  $x_{MS} = 0,019\%_{vol}$  ;  $x_{Ar} = 0,981\%_{vol}$  (à droite).

L'espèce la plus stable thermodynamiquement pour les deux mélanges initiaux (MS/Ar et MS/H<sub>2</sub>) testés est Si<sub>2</sub>C sur toute la gamme de température comprise entre 750 et 1550 °C. Comme observé expérimentalement, la concentration en CH<sub>4</sub> est plus faible lors du remplacement de l'hydrogène par l'argon. La formation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> n'est toutefois pas mise en évidence par IRTF, alors que cette espèce hydrocarbonée est prédite comme étant la plus stable au-dessus de 1025 °C pour le système MS/H<sub>2</sub> et au-dessus de 775 °C pour le mélange MS/Ar. Cette espèce ou les intermédiaires conduisant à sa formation sont susceptibles d'être consommés en phase hétérogène à ces températures, expliquant alors son absence sur les spectres IRTF enregistrés en sortie de réacteur. Au niveau de la phase siliciée, Si<sub>3</sub> et Si sont les espèces ayant les concentrations les plus élevées (à l'exception de Si<sub>2</sub>C), bien que celles-ci demeurent de plusieurs ordres de grandeurs en-dessous de celle de Si<sub>2</sub>C.

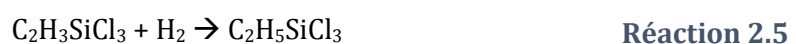
L'utilisation de l'hydrogène au lieu de l'argon en tant que gaz diluant ne semble pas modifier considérablement la concentration des espèces majoritaires formées. Ce résultat peut être lié au fait que l'hydrogène est le produit principal formé à partir MS/Ar à l'équilibre thermodynamique.

La comparaison des espèces formées à l'équilibre thermodynamique à partir de VTS et de MS montre une différence faible sur la nature de la phase carbonée formée, mais un écart significatif entre les espèces siliciées. Ces dernières sont composées de SiCl<sub>2</sub> et de SiCl<sub>4</sub> à partir de VTS, tandis que celle issue de MS est Si<sub>2</sub>C qui conserve une liaison avec le carbone.

### 3. Calcul des constantes cinétiques

#### i. VTS/H<sub>2</sub>

Il a été vu au chapitre 3 que le VTS est susceptible de réagir selon trois voies réactionnelles, rappelées ci-dessous :



Les réactions 1 et 3 sont issues des travaux de Shuman et al. [9] et sont comparables aux voies de décomposition principales de MTS [10–13]. Pour la réaction 1.5, l'enthalpie de réaction calculée

est de 397,5 kJ.mol<sup>-1</sup>. Elle peut être comparée à celle fournie par Shuman et al. par la méthode de corrélation électronique B3LYP dans une base 6-311G(d,p) qui est de 426 kJ.mol<sup>-1</sup> (l'écart relatif est de 7% entre ces valeurs). Les niveaux de théorie différents utilisés ici et dans les travaux de Shuman et al. sont très probablement à l'origine de l'écart entre les deux valeurs.

La constante cinétique de cette réaction a été calculée en appliquant la méthodologie présentée au chapitre 2 relative aux états de transition lâche. Cette démarche a été validée au préalable à partir des résultats obtenus pour la réaction de dissociation de la liaison Si-C du méthyltrichlorosilane (**Réaction 4.5**), dont la valeur est décrite dans plusieurs articles de la littérature [11,12,14,15].



#### Réaction 4.5

La Figure 6.5 montre que l'enthalpie de réaction et la cinétique de décomposition de VTS par scission de la liaison Si-C est très similaire à celle se produisant pour le MTS, malgré des fréquences de vibration, des facteurs de symétrie et des constantes rotationnelles des états de transition et des réactifs mis en jeu dans ces deux réactions (voir annexe 3.5).

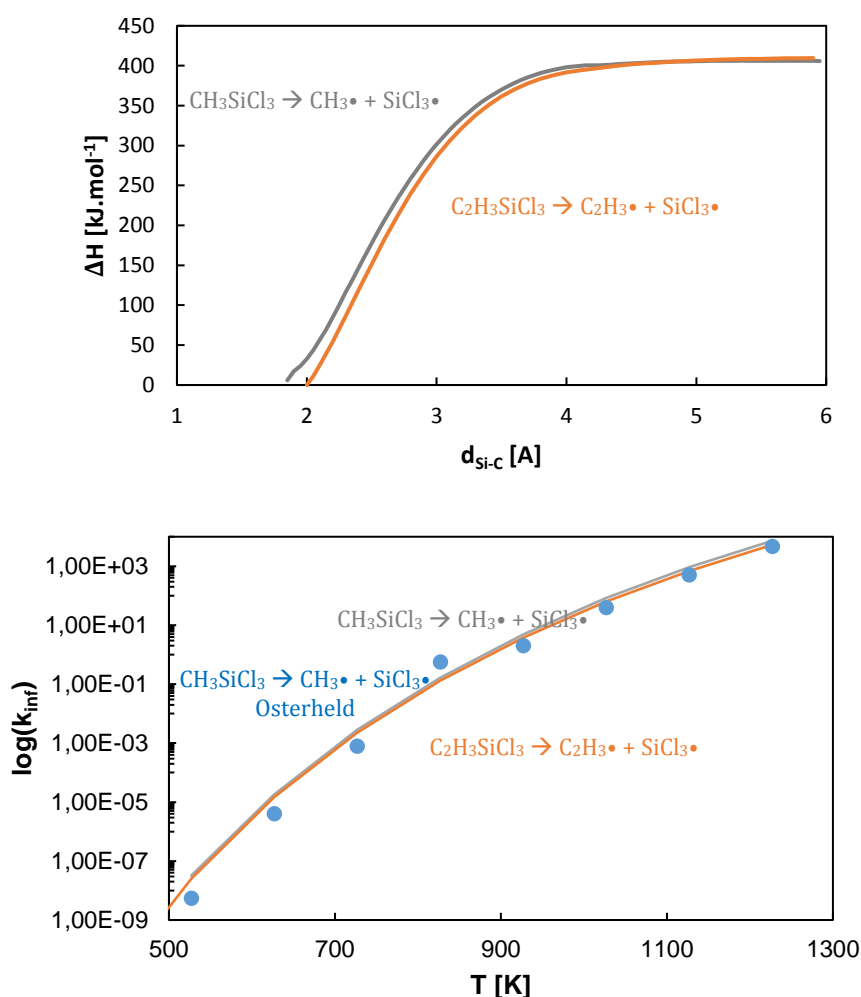


Figure 6.5 : (a) Comparaison des courbes de Morse pour la **Réaction 1** et la **Réaction 4** et (b) comparaison des constantes cinétiques calculées pour ces réactions par la méthodologie explicitée en chapitre 2.

Ces résultats montrent que la présence du groupement vinyl ne contribue pas à une augmentation significative de l'énergie de la liaison Si-C.

Pour la réaction 2, les calculs ab initio prédisent une enthalpie de réaction de  $-117,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (contre  $-125,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à partir des travaux de Shuman et al.). Cette réaction est supposée être à l'origine de l'énergie d'activation de la cinétique de décomposition de VTS plus faible mesurée expérimentalement en présence d'hydrogène que pour VTS/Ar. Toutefois, l'absence d'informations dans la littérature sur la décomposition de VTS en présence d'hydrogène ne permet pas de confirmer si cette réaction a effectivement lieu dans les conditions de CVD rencontrées.

L'implantation de la **Réaction 2** et de la **Réaction 3** dans le modèle de Laduye n'a pas été effectuée. En effet, la prise en compte de ces réactions aurait nécessité la connaissance des réactions successives à partir de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{SiCl}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$  pour former des espèces chlorosiliciées et hydrocarbonées disjointes, ainsi que de leur constantes cinétiques. Ces réactions ne sont pas connues pour  $\text{C}_2\text{H}_2\text{SiCl}_2$ , alors que pour  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ , deux articles de la littérature mentionnent sa dissociation en  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  et  $\text{SiCl}_3\cdot$  selon la **Réaction 5.5** [9,16].



Les voies réactionnelles de  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  et  $\text{SiCl}_3\cdot$  sont bien décrites dans le modèle de Laduye, toutefois la constante de la **Réaction 5.5** n'a pas été calculée dans ce travail, ni donnée dans la littérature.

Dans ce cadre, aucune réaction ne tenant compte du rôle de  $\text{H}_2$  dans la décomposition de VTS n'a été prise en compte dans le modèle chimique utilisé pour les calculs 0D.

## ii. MS/Ar/ $\text{H}_2$

Contrairement au VTS, la décomposition du méthylsilane ne semble pas être influencée par la nature du gaz diluant d'après les résultats de la littérature et expérimentaux décrits en chapitre 4.

Les réactions principales de décomposition, issues de la littérature sont les suivantes :



Comme pour le modèle de Laduye, le modèle de De Persis ne considère pas de réactions entre les silanes et les hydrocarbures. L'évolution en phase homogène de  $\text{CH}_3\text{SiH}$  et  $\text{CH}_2\text{SiH}_2$  formés respectivement à partir de la **Réaction 6.5** et de la **Réaction 8.5** n'est donc pas prédite. Ces espèces sont toutefois supposées intervenir en tant que précurseur effectif de silicium et de carbone dans le dépôt d'après quelques travaux de la littérature [1,17].

L'ensemble des voies réactionnelles données ci-dessous a donc été considéré pour le méthylsilane. Pour les trois premières réactions, les états de transition sont serrés et la méthodologie utilisée pour les calculs des constantes cinétiques a donc été adaptée selon ce qui a été vu en chapitre 2. La Figure 7.5 donne la structure des états de transition calculés.



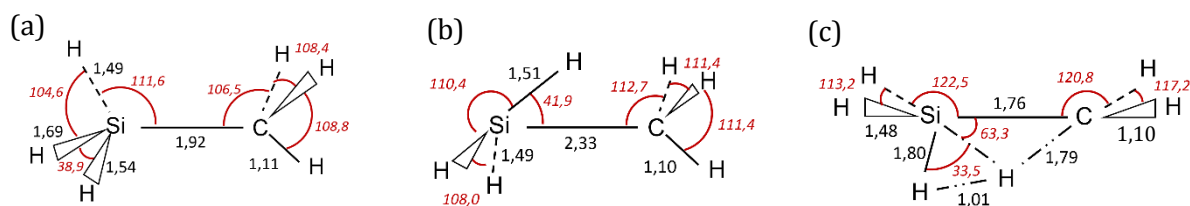


Figure 7.5 : Structure des états de transition associés aux réactions (a)  $\text{CH}_3\text{SiH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiH} + \text{H}_2$  ; (b)  $\text{CH}_3\text{SiH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{SiH}_2$  ; (c)  $\text{CH}_3\text{SiH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{SiH}_2 + \text{H}_2$ .

Ces structures sont très similaires à celles présentées par Gordon et al. résultant de calculs au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p) [18].

Les constantes cinétiques ont été calculées à partir de ces états de transition à plusieurs pressions et sont données sous un format de loi d'Arrhenius en annexe 4.5. Les valeurs en limite haute pression ont, de plus, pu être comparées avec celles données dans la littérature (Figure 8.5). De même, les enthalpies de réaction et les énergies d'activation calculées dans ce travail, et fournies par la littérature sont données au Tableau 1.5.

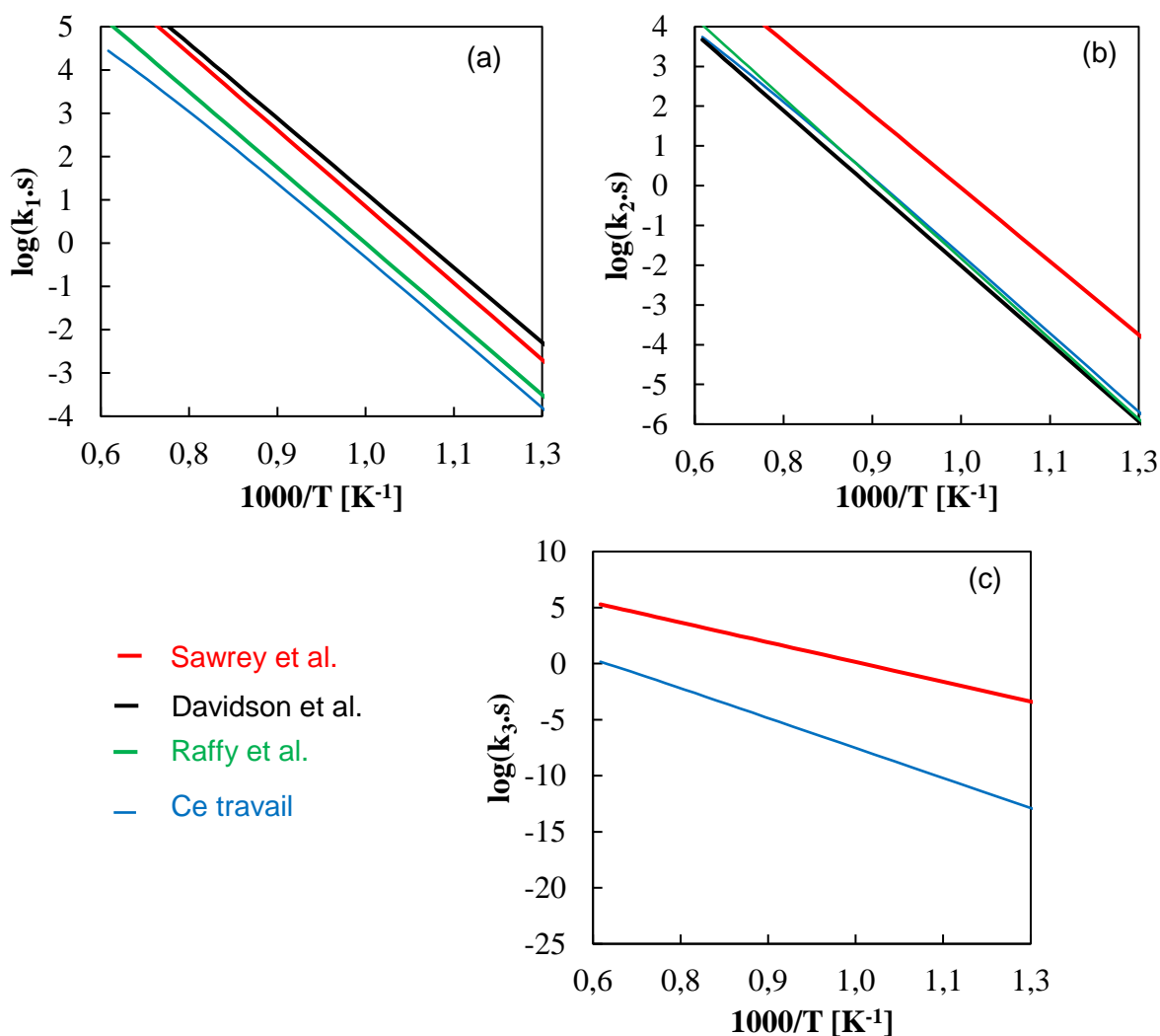


Figure 8.5 : Comparaison de la dépendance en température des constantes cinétiques en limite haute pression associées à (a) Réaction 6.5, (b) Réaction 7.5, (c) Réaction 8.5.

Réaction	Ea [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Ea <sub>litt</sub> [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	ΔH <sub>r</sub> [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	ΔH <sub>r</sub> <sub>litt</sub> [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> SiH + H <sub>2</sub>	262	262 [19] ; 264 [20] ; 265 [18] ; 271 [21]	196	197 [22] ; 221 [18]
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub> + SiH <sub>2</sub>	297	282 [21] ; 299 [22] ; 301 [18] ; 303 [19]	195	185 [22] ; 208 [18]
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub> → CH <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	401	403 [18]	185	208 [18]
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> • + SiH <sub>3</sub> •	N.C.	N.C.	338	346 [18]

Tableau 1.5 : Enthalpies et énergie d'activation des réactions principales de décomposition du méthylsilane calculées et issues de la littérature.

Le Tableau 1.5 montre une bonne équivalence entre les valeurs issues de la littérature et de ce travail à la fois pour l'énergie d'activation et l'enthalpie de réaction. Un écart est toutefois constaté sur la valeur de l'enthalpie de réaction calculée par Gordon et al. [18], pouvant provenir en partie de l'utilisation d'une méthode de calcul ab initio moins précise que celle utilisée ici.

Concernant les valeurs de constantes cinétiques en limite haute pression, une plus grande dispersion est observée entre les différents auteurs et ce travail. Un bon accord est obtenu avec les résultats de calculs ab initio de Raffy et al., [19], mais un facteur d'environ 10 – 20 est constaté entre les constantes cinétiques de Sawrey et al. [21] (**Réaction 6.5**, **Réaction 7.5** et **Réaction 8.5**), de Davidson et al. [22] (**Réaction 6.5**) et celles issues de ce travail. La non-prise en compte de l'effet tunnel dans le calcul de la constante cinétique, peut permettre de réduire légèrement l'écart avec les valeurs de Sawrey et al, mais ne peut expliquer un tel ordre de grandeur de différence. Des erreurs dues à la non-prise en compte de l'adsorption de CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> peuvent également apparaître dans les mesures expérimentales de décomposition de cette molécule effectuées par Sawrey et al. et Davidson et al..

La dépendance en pression des constantes cinétiques de la **Réaction 6.5**, de la **Réaction 7.5** et de la **Réaction 8.5**, a également pu être évaluée (Figure 9.5). Pour la **Réaction 9.5**, la valeur k(P,T) déjà donnée dans l'article de Raffy et al. n'a pas été recalculée. Sawrey et al. ne fournissent pas de données relatives à l'influence de la pression sur les constantes cinétiques qu'ils calculent.

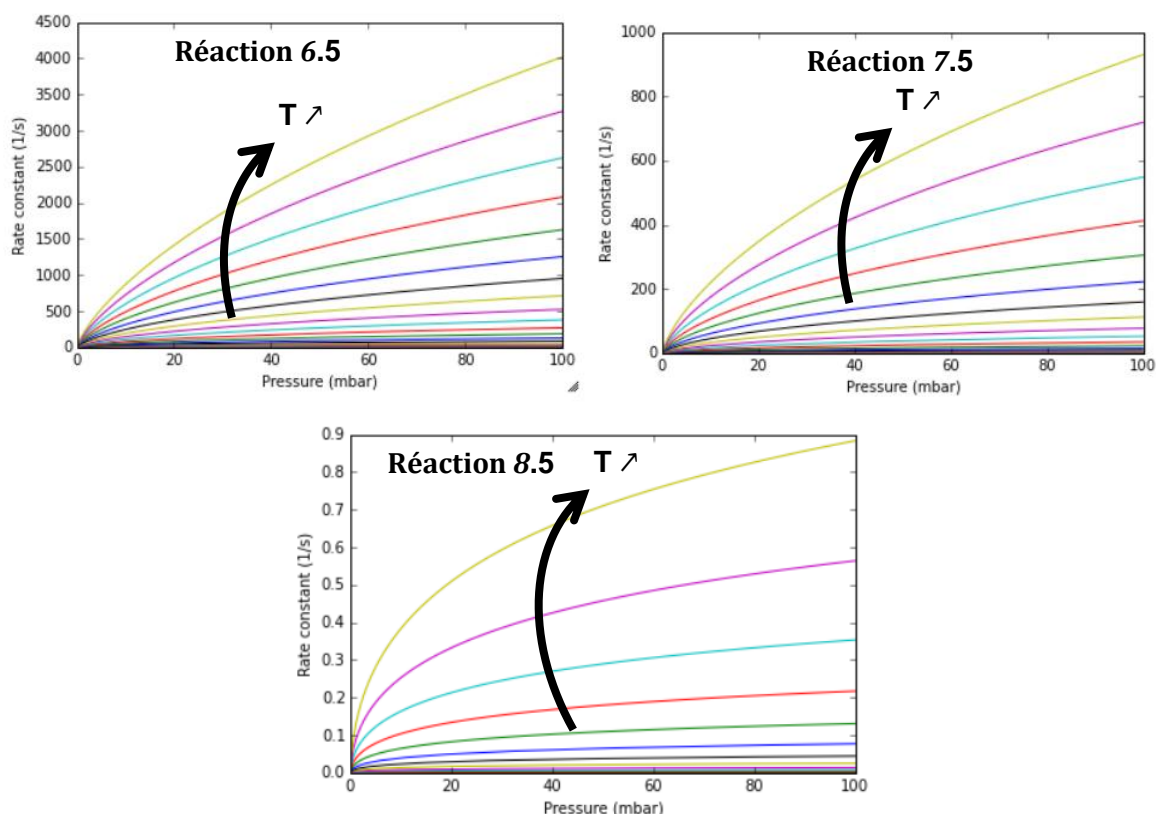


Figure 9.5 : Dépendance en pression des constantes cinétiques associées aux réactions de décomposition du méthylsilane.

À ces réactions en phase homogène, une autre voie de décomposition de MS doit être ajoutée : l'adsorption de méthylsilane, évoquée en chapitre 4. Cette réaction est probablement à l'origine de la faible valeur d'énergie d'activation associée à la cinétique de décomposition du précurseur suivie par IRTF (et formulée dans plusieurs travaux de la littérature [17,23]). Elle s'exprime par la **Réaction 10.5**.



La constante cinétique de cette réaction a été estimée à partir des données expérimentales du chapitre 4 et calculée par l'équation suivante :

$$k(\text{s}^{-1}) = 2 \times 10^9 \times e^{-160 \text{ kJ.mol}^{-1}/RT} \quad \text{Equation 1.5}$$

#### 4. Evolution de la phase homogène dans la zone chaude

##### i. Décomposition du VTS

La constante cinétique de la réaction de dissociation de la liaison Si-C de VTS a été implantée dans le modèle Si-C-H-Cl de Laduye. L'utilisation de cette constante cinétique a permis de décrire la décomposition du précurseur en fonction de la température à différents temps de séjour en vue de la comparer avec celle mesurée expérimentalement (*VTS - exp*) à  $(\text{Ar}/\text{VTS})_{\text{ini}} = 13$ ,  $Q_{\text{tot}} = 150$  sccm ( $\tau_s = 0,25$  s),  $P = 2$  kPa (Figure 10.5).

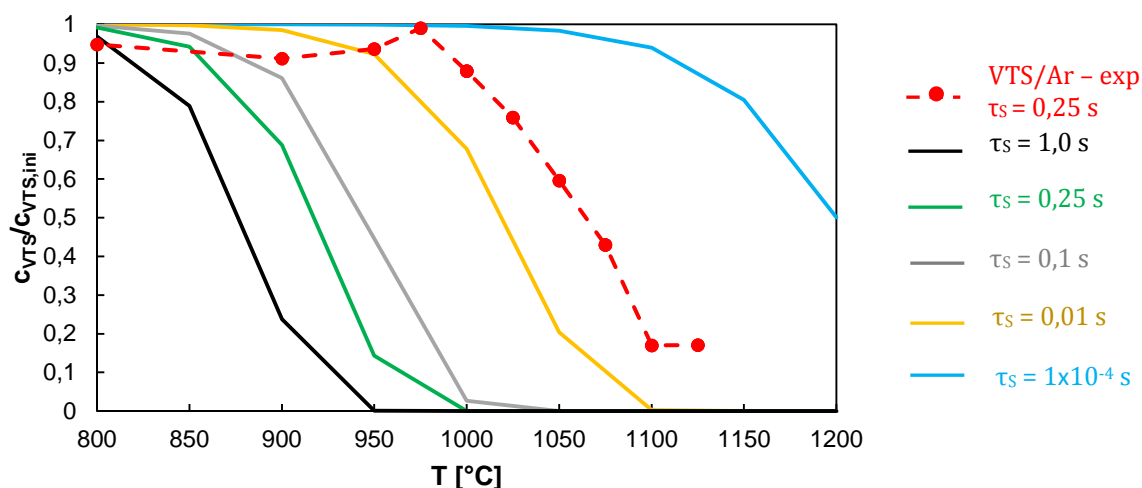


Figure 10.5 : Comparaison de l'évolution de la pression partielle en VTS en fonction de la température mesurée expérimentalement en sortie de réacteur à  $(Ar/VTS)_{ini} = 13$ ,  $Q_{tot} = 150$  sccm ( $\tau_S = 0,25$  s.),  $P = 2$  kPa et calculée en OD à  $(Ar/VTS)_{ini} = 10$ ,  $P = 2$  kPa pour différents temps de séjour.

La Figure 10.5 montre que la cinétique de décomposition estimée par les calculs ab initio est surestimée vis-à-vis de celle mesurée expérimentalement. Ceci peut être lié à la non-prise en compte de la dépendance en pression de la constante cinétique. En effet, cette dernière est valable en limite haute pression, mais elle est susceptible d'être beaucoup plus faible à basse pression. Dans le cas de la décomposition de MTS selon la **Réaction 5.5**, Osterheld et al. montre qu'un facteur de l'ordre de  $10$  à  $10^2$  peut exister entre la valeur haute pression de la constante cinétique et celle calculée à 2 kPa pour  $T \in [800 ; 1500]$  K [24].

À partir des données expérimentales, l'erreur commise sur la valeur de la constante cinétique de la **Réaction 1.5** (en supposant l'absence de voies de décomposition supplémentaires de VTS en l'absence d'hydrogène, comme la **Réaction 3.5**) a pu être évaluée. Un facteur compris entre 40 et 400 est estimé entre la valeur de constante cinétique expérimentale et celle issue des calculs ab initio. Dans la suite, seule la valeur expérimentale a été utilisée.

## ii. Produits formés en zone chaude à partir de VTS/Ar

À partir du modèle de Laduye et de la constante cinétique expérimentale pour la **Réaction 1.5**, des calculs cinétiques et thermodynamiques ont été réalisés afin d'identifier les produits susceptibles de se former en zone chaude (Figure 11.5).

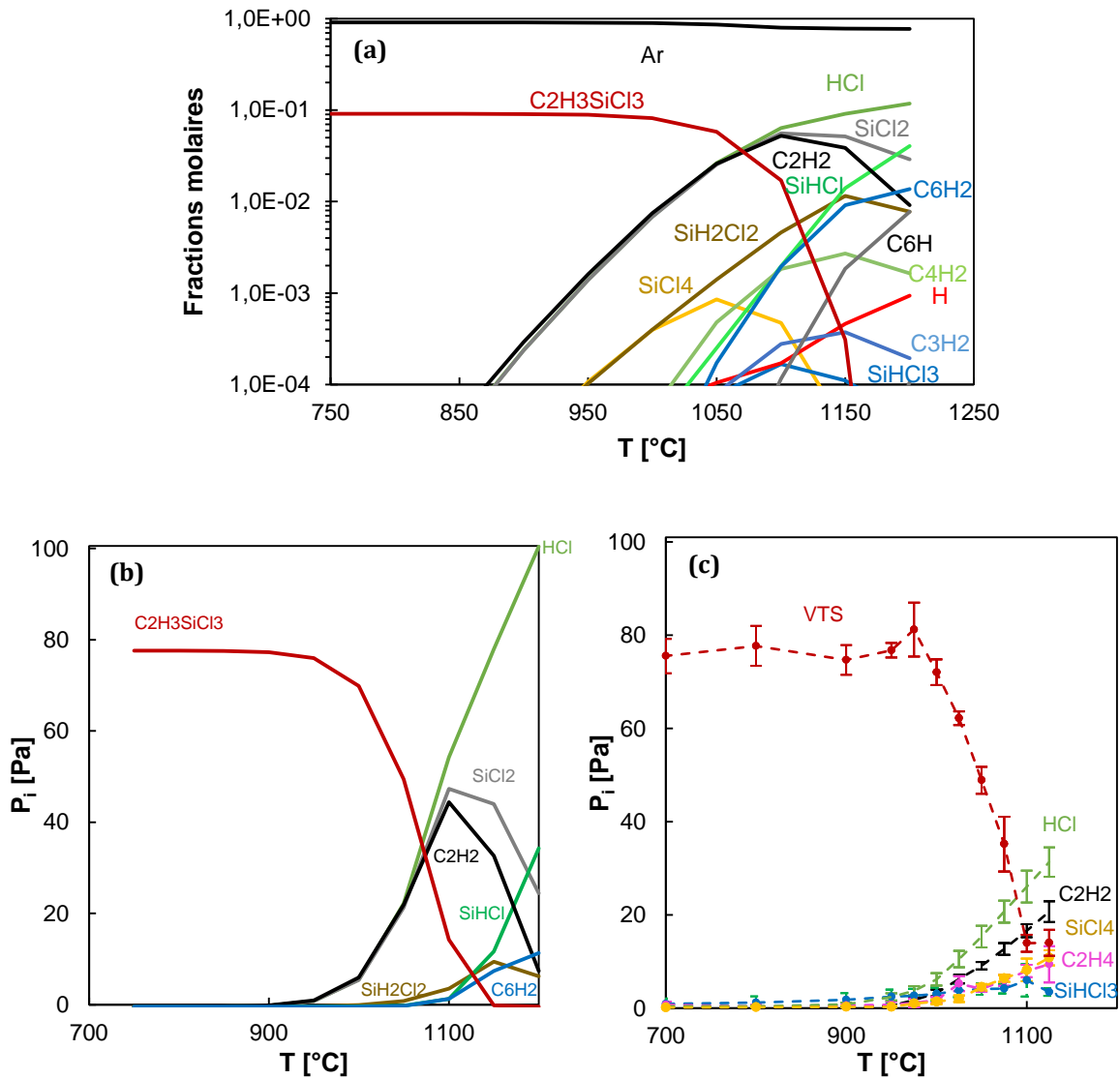


Figure 11.5 : (a) et (b) : Evolution de la phase gazeuse en zone chaude à partir de calculs thermodynamiques et cinétiques, et comparaison avec l'évolution de la phase gazeuse en sortie de réacteur mesurée par IRTF (c) à  $(Ar/VTS)_{ini} = 13$ ,  $\tau_S = 0,25$  s,  $P = 2$  kPa.

Les résultats issus de la modélisation numérique prédisent une concentration de HCl deux fois supérieure à celle mesurée expérimentalement par IRTF en sortie de réacteur. Le même constat est fait pour  $C_2H_2$  lorsque  $T < 1100$  °C. Au-delà de cette température, les calculs Cantera estiment que la concentration de  $C_2H_2$  diminue lors de l'augmentation de la température pour former des hydrocarbures cycliques du type  $C_6H_x$ .

La phase siliciée en zone chaude est constituée majoritairement de  $SiCl_2$  dont le profil de concentration en fonction de la température est très similaire à celui de  $C_2H_2$ . À  $T = 1200$  °C,  $SiHCl$  apparaît. La présence de  $SiH_2Cl_2$  et  $SiCl_4$  en zone chaude est également prévue avec une concentration qui reste inférieure à 12%<sub>mol</sub> de celle de VTS injectée. La teneur non négligeable en  $SiHCl_3$  mesurée par IRTF n'est pas retrouvée à partir du modèle chimique. Cette espèce est toutefois susceptible de se former lors de la redescende en température entre la zone chaude et la cellule d'analyse IRTF à partir de  $SiHCl$ . De même  $C_2H_4$  observé par IRTF peut être formé en sortie de réacteur à partir de certains hydrocarbures cycliques radicalaires formés en zone chaude et non stable à température ambiante.

La Figure 12.5 présente l'évolution de la phase gazeuse en zone chaude prédite à partir d'un calcul 0D en fonction du temps de séjour à  $(Ar/VTS)_{ini} = 10$ ,  $P = 2$  kPa et  $T = 1100$  °C.

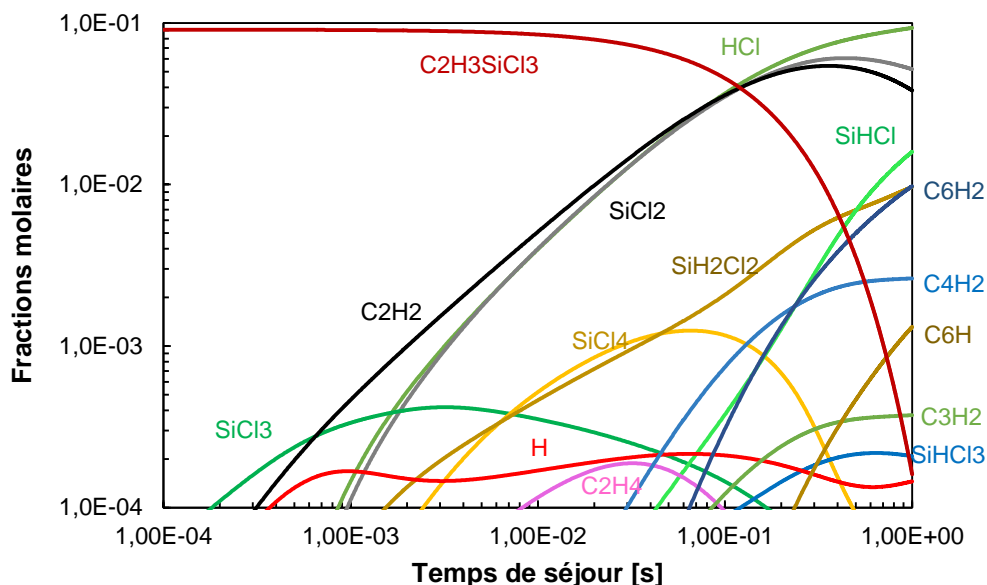


Figure 12.5 : Evolution de la phase gazeuse en zone chaude en fonction du temps de séjour à  $(Ar/VTS)_{ini} = 10$  ( $x_{Ar} = 0,901$  non représenté),  $P = 2$  kPa et  $T = 1100$  °C obtenue par un calcul 0D.

Les évolutions de la phase gazeuse mises en évidence en fonction du temps de séjour sont très similaires à celles observées précédemment en fonction de la température.

En effet, la Figure 12.5 montre qu'au niveau de la phase chlorosiliciée,  $SiCl_3\bullet$  est rapidement formé à partir de la **Réaction 1.5** puis consommé pour former  $SiCl_2$  dont la concentration croît jusqu'à 0,5 s. Pour  $\tau_s > 0,5$  s, d'autres espèces chlorosiliciées apparaissent ( $SiHCl$  et  $SiH_2Cl_2$ ) dont les concentrations semblent rapidement augmenter avec le temps de séjour.

La phase carbonée est quant à elle constituée principalement de  $C_2H_2$  sur toute la gamme de temps de séjour testée. Comme pour  $SiCl_2$ , sa concentration décroît lorsque  $\tau_s > 0,5$  s au dépend de celles d'hydrocarbures cycliques insaturés  $C_6H_x$  ( $x < 3$ ).

### iii. Produits formés en zone chaude à partir de VTS/ $H_2$

Concernant le système VTS/ $H_2$ , des calculs 0D ont été réalisés en considérant une décomposition du précurseur uniquement selon la **Réaction 1.5**. La présence de l'hydrogène n'est donc examinée que sur les produits formés à partir de cette voie réactionnelle ( $C_2H_3\bullet$  et  $SiCl_3\bullet$ ), sans tenir compte de la formation d'autres intermédiaires réactionnels issus d'une réaction entre le VTS et  $H_2$  (ex. **Réaction 2.5**). Un temps de séjour plus important a été considéré (1 s au lieu de 0,25 s dans les conditions expérimentales) afin d'obtenir une décomposition du précurseur plus avancée à une température donnée et ainsi plus proche de celle mesurée expérimentalement.

La Figure 13.5 montre l'évolution des produits formés en fonction de la température pour ce système à  $(H_2/VTS)_{ini} = 10$ ,  $\tau_s = 1,0$  s,  $P = 2$  kPa.

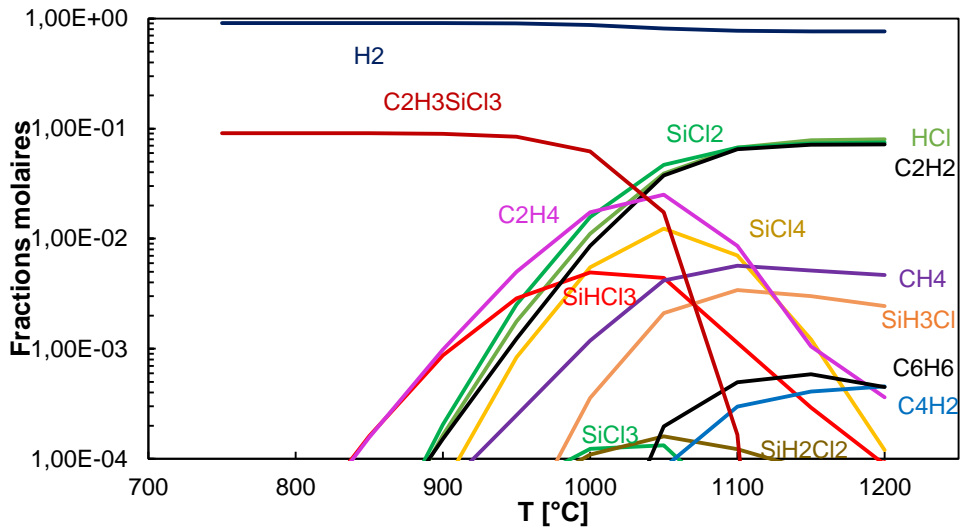


Figure 13.5 : Evolution de la phase gazeuse en zone chaude à partir de calculs thermodynamique et cinétique à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$ ,  $\tau_S = 1,0$  s,  $P = 2$  kPa.

Les calculs 0D mettent en évidence de fortes concentrations en HCl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub> et SiCl<sub>4</sub>. Celles de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, et SiHCl<sub>3</sub> augmentent lors de l'élévation de la température entre 800 et 1050 °C, puis chutent au-delà pour former SiCl<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, plus stables en température et en accord avec l'équilibre thermodynamique (voir Figure 4.5). Cette évolution est également observée expérimentalement par IRTF (Figure 14.5).

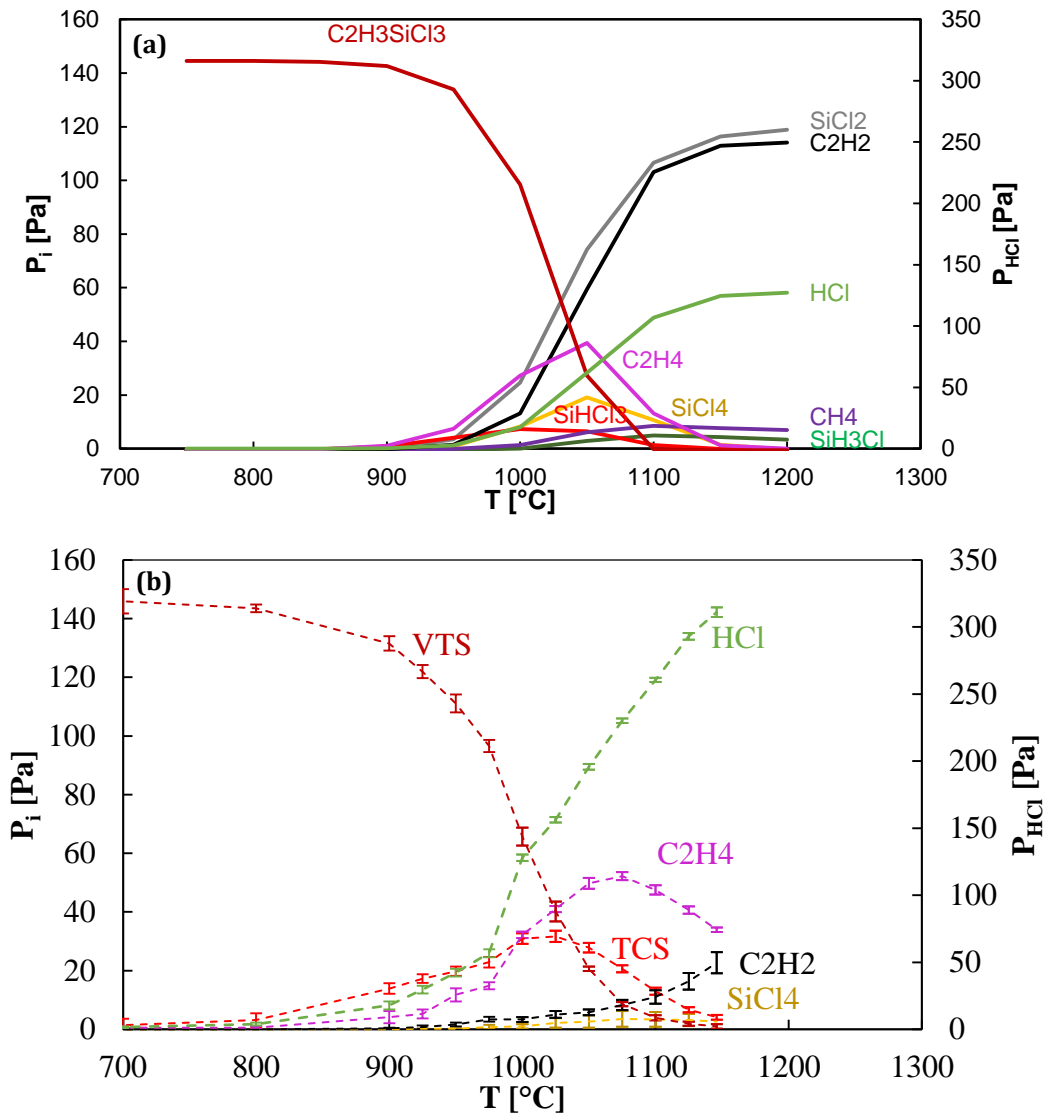


Figure 14.5 : (a) Evolution de la phase gazeuse en zone chaude à partir de calculs thermodynamique et cinétique, et comparaison avec (b) l'évolution de la phase gazeuse en sortie de réacteur mesurée par IRTF à  $(Ar/VTS)_{ini} = 13$ ,  $\tau_s = 1,0$  s,  $P = 2$  kPa.

On note que les concentrations calculées de  $C_2H_4$ ,  $HCl$  et de  $SiHCl_3$  sont plus faibles que celles mesurées en sortie de réacteur. L'inverse est observé pour  $SiCl_4$ ,  $CH_4$  et  $C_2H_2$ . Ces différences peuvent être liées à la non-prise en compte des réactions suivantes :

- Les recombinaisons de radicaux ayant lieu entre la zone chaude et la sortie de réacteur. Ces réactions expliquent notamment l'absence de  $SiCl_2$  sur les spectres IRTF enregistrés à température ambiante.  $SiHCl_3$  et  $SiCl_4$  peuvent en particulier se former par ces réactions à partir de  $SiCl_2$  produit en zone chaude. Il convient de préciser également que  $SiCl_2$  peut former des polymères susceptibles de se condenser en zones froides du réacteur [25].
- La voie de décomposition de  $VTS$  en présence d'hydrogène qui peut être à l'origine d'une formation plus importante de  $C_2H_4$ ,  $HCl$  et de  $SiHCl_3$  en zone chaude.

La Figure 15.5 présente l'influence du temps de séjour sur la phase homogène à partir de  $VTS/H_2$ .



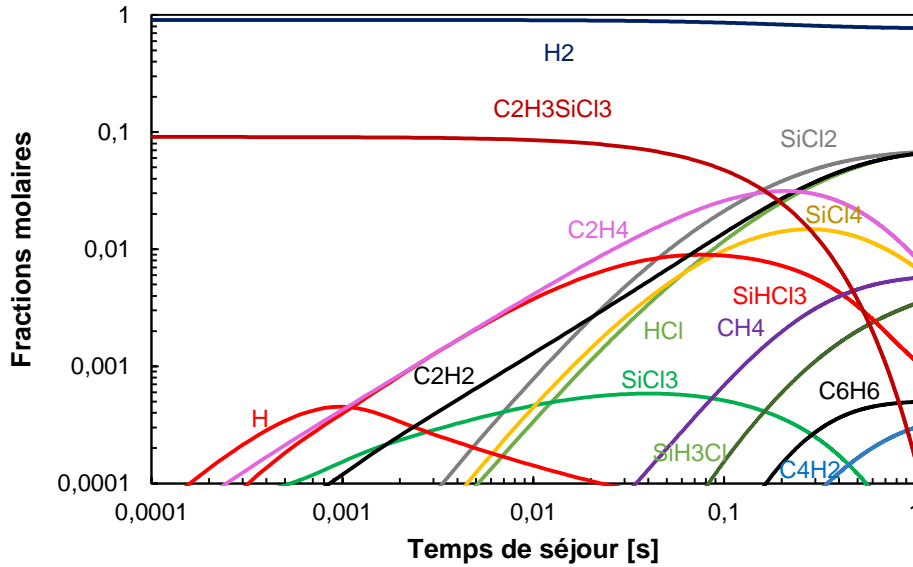


Figure 15.5 : Evolution de la phase gazeuse en zone chaude en fonction du temps de séjour à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$ ,  $P = 2$  kPa et  $T = 1100$  °C obtenue par un calcul OD.

On constate que les concentrations de  $SiCl_2$  et de  $HCl$  augmentent plus fortement que celles des autres produits formés par décomposition de VTS à mesure que le temps de séjour devient plus grand. Les évolutions sont très similaires à celles mises en évidence lors de l'augmentation de la température à temps de séjour donnée (Figure 13.5).

## 5. Systèmes MS/Ar et MS/ $H_2$

### i. Décomposition du précurseur

La consommation du méthylsilane en phase homogène s'effectue à partir des réactions présentées en A.3.ii., dont les constantes cinétiques ont été calculées par méthode ab initio. La vitesse de consommation de MS en fonction de la température a ainsi pu être déterminée et comparée à celle mesurée expérimentalement au chapitre 4 pour MS/Ar et MS/ $H_2$  (Figure 16.5). On rappelle que pour ces deux mélanges, aucune différence significative en termes de cinétique de décomposition du précurseur n'a été mise en évidence par mesures IRTF.

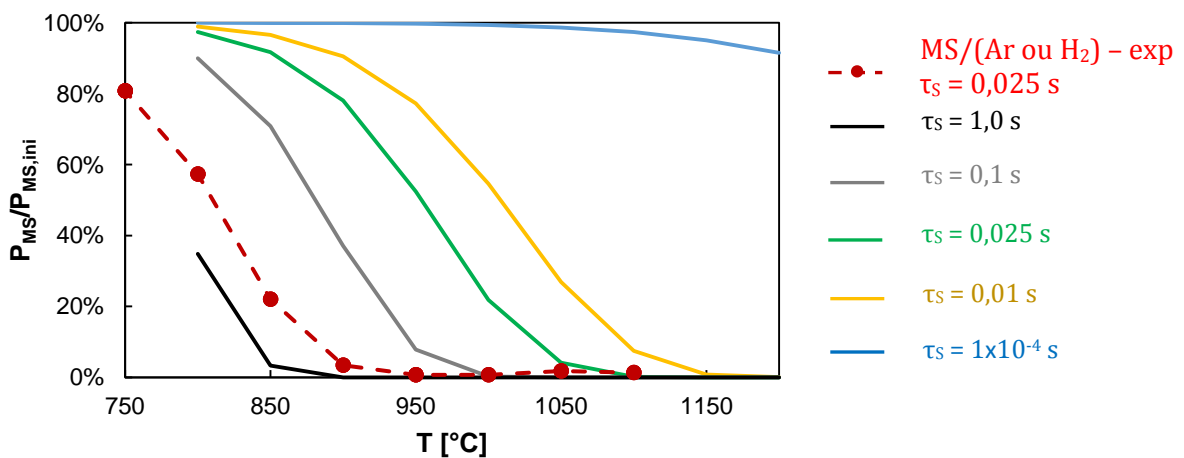


Figure 16.5 : Comparaison de l'évolution de la pression partielle de MS en fonction de la température mesurée expérimentalement en sortie de réacteur à  $[(Ar\ ou\ H_2)/MS]_{ini} = 50$ ,  $Q_{tot} = 300$  sccm ( $\tau_S = 0,025$  s),  $P = 0,5$  kPa et calculée en OD à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ,  $P = 0,5$  kPa pour différents temps de séjour.

Comme dans le cas de VTS, la concordance entre les résultats expérimentaux et ceux issus du calcul n'est pas parfaite. L'utilisation des constantes cinétiques de Sawrey et al. pour décrire la consommation de MS permet de réduire l'erreur obtenue et de se rapprocher de la constante cinétique mesurée expérimentalement pour la décomposition du précurseur (annexe 5.5). Ces résultats remettent donc en question les valeurs de  $k(P,T)$  calculées dans ce travail, ainsi que celles de Raffy et al..

Il convient toutefois de noter que les valeurs de  $k$  fournies par Sawrey et al. sont valables en limite haute pression et ne tiennent pas compte de la dépendance en pression responsable d'une diminution de la cinétique réactionnelle (Figure 9.5). En outre, le chapitre 4 a mis en évidence l'existence de la **Réaction 10.5** présentant une faible énergie d'activation vis-à-vis des réactions de décomposition du méthylsilane en phase homogène. L'absence de cette réaction dans le modèle chimique utilisé pour les calculs 0D pourrait expliquer l'écart observé avec les valeurs expérimentales. Par ailleurs, il a été constaté que l'utilisation des données cinétiques de Sawrey et al. conduit à la formation d'une quantité de méthane, bien supérieure à celle mesurée par IRTF (annexe 6.5). Ces données ne permettent donc pas d'aboutir à un bon accord avec les résultats expérimentaux du chapitre 4.

Dans la suite, la **Réaction 10.5** a été prise en compte en considérant une constante cinétique expérimentale décrite par l'équation 1.5 et en conservant les constantes cinétiques des réactions de décomposition de MS en phase homogène calculées dans ce travail, dont la dépendance en pression est connue.

Il est à noter que les espèces organosiliciées telles que  $Si_2C$  ou  $(CH_3)_xSiH_{4-x}$  n'ont pas été considérées car leurs réactions de formation sont supposées très lentes vis-à-vis des temps de séjour employés en CVD [7,19,26].

## ii. Produits formés en zone chaude

La Figure 17.5 (resp. la Figure 18.5) montre l'évolution de la phase gazeuse calculée en 0D en fonction de la température pour un temps de séjour de 0,25 s à  $(H_2/MS)_{ini} = 50$  (resp.  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ),  $\tau_s = 0,025$  s et  $P = 0,5$  kPa.

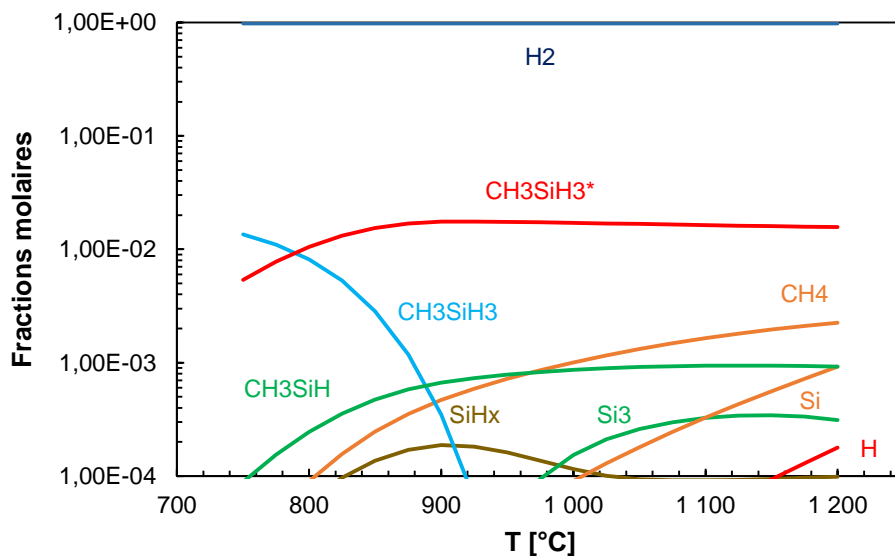


Figure 17.5 : Evolution de la phase gazeuse en zone chaude à partir de calculs thermodynamiques et cinétiques à  $(H_2/MS)_{ini} = 50$ ,  $\tau_s = 0,025$  s,  $P = 0,5$  kPa.

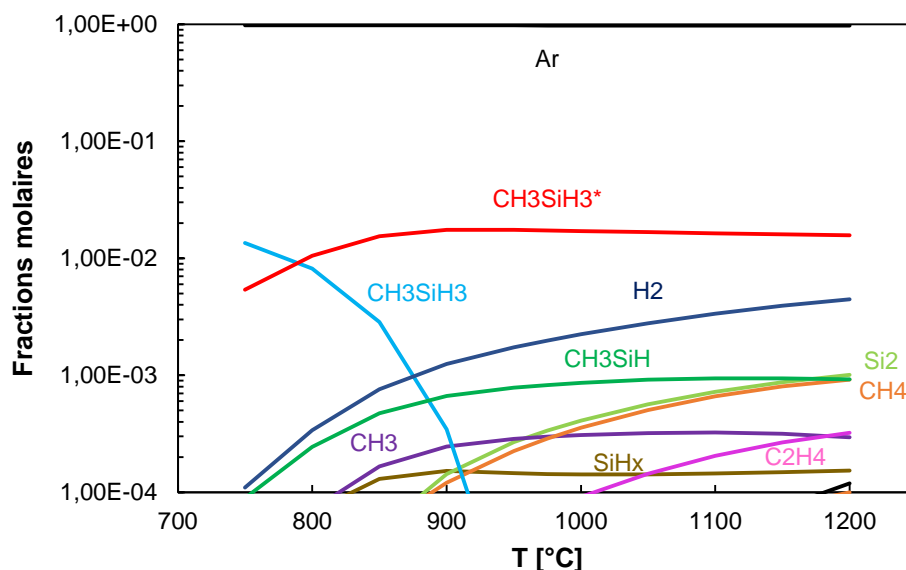


Figure 18.5 : Evolution de la phase gazeuse en zone chaude à partir de calculs thermodynamiques et cinétiques à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ,  $\tau_S = 0,025$  s,  $P = 0,5$  kPa.

Pour les deux mélanges initiaux testés, le produit majoritaire formé est  $CH_3SiH_3^*$  correspondant au méthylsilane adsorbé.  $CH_3SiH$  est également formé en quantité significative en phase homogène à hauteur de  $1 \times 10^{-3} \%_{mol}$  à  $T < 950$  °C.

Les espèces siliciées formées sont constituées principalement de  $SiH_x$  et  $Si_x$  ( $x < 3$ ) dont les concentrations cumulées sont de l'ordre de  $1 \times 10^{-4} \%_{mol}$ . La nature du gaz diluant influe sur la nature des composés  $SiH_x$  et  $Si_x$  majoritaire. Ainsi, c'est  $SiH_2$ , Si et  $Si_3$  qui sont formés majoritairement en présence d'hydrogène, contre SiH et  $Si_2$  pour le système MS/Ar.

Les espèces hydrocarbonées sont quant à elles composées principalement de  $CH_4$  pour une dilution dans l'hydrogène. Cette espèce est également prépondérante pour MS/Ar à  $T > 950$  °C, tandis qu'il s'agit plutôt de  $CH_3\bullet$  entre 750 et 950 °C.

Il est à noter l'absence de  $CH_2SiH_2$  en concentration supérieure à  $1 \times 10^{-6} \%_{mol}$  dans les conditions explorées, ce qui montre que le rendement de la **Réaction 8.5** est négligeable.

La Figure 19.5 (resp. Figure 20.5) présente la dépendance de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour pour le mélange MS/Ar à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ,  $P = 0,5$  et  $T = 750$  °C (resp. 1150 °C), où un excès de silicium (resp. de carbone) est observé expérimentalement.

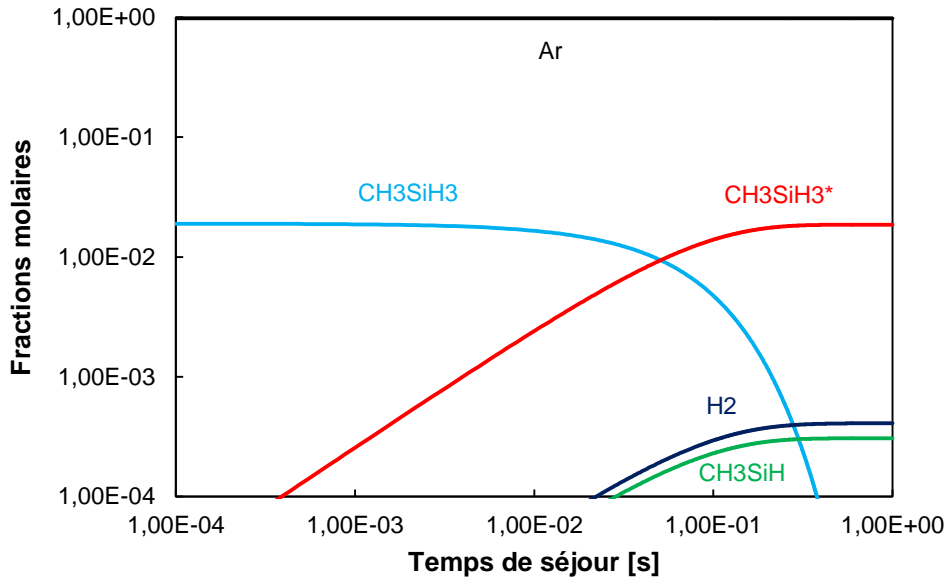


Figure 19.5 : Evolution de la phase gazeuse en zone chaude en fonction du temps de séjour à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ( $x_{Ar} = 0,981$  non représenté),  $P = 0,5$  kPa et  $T = 750$  °C obtenue par un calcul 0D.

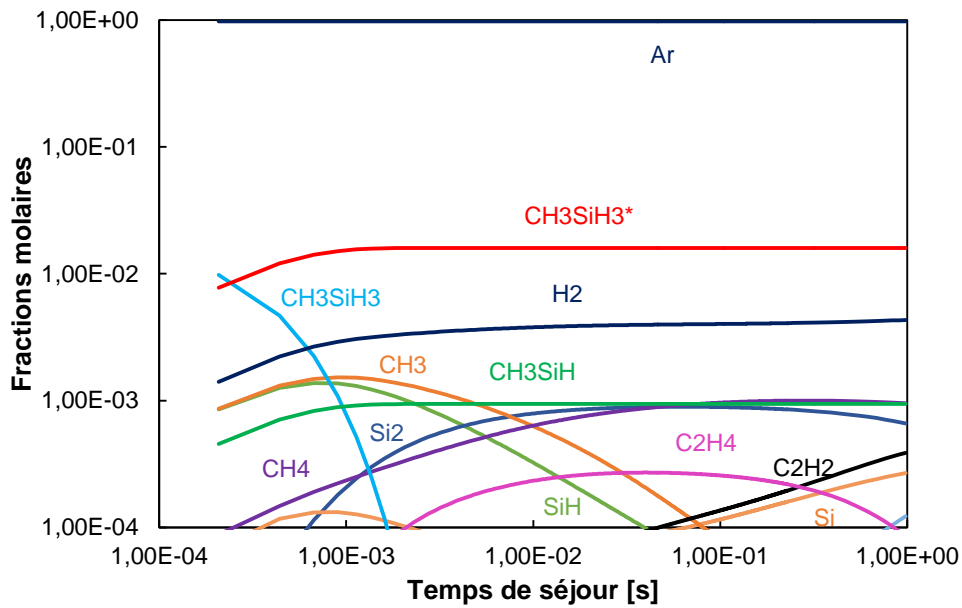


Figure 20.5 : Evolution de la phase gazeuse en zone chaude en fonction du temps de séjour à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$  ( $x_{Ar} = 0,981$  non représenté),  $P = 0,5$  kPa et  $T = 1100$  °C obtenue par un calcul 0D.

Les courbes précédentes montrent que le méthylsilane est rapidement adsorbé par les réactions hétérogènes à 750 °C comme à 1100 °C.  $CH_3SiH$  est formé plus tardivement et atteint sa concentration maximale à 0,1 s à  $T = 750$  °C. À 1100 °C,  $CH_3\bullet$  et  $SiH$  sont produits en plus fortes quantités que  $CH_3SiH$  aux faibles temps de séjour et sont remplacés par  $CH_4$  et  $Si_2$  lorsque  $\tau_S > 0,01$  s.

## B. Comportement en infiltration

La partie précédente a permis d'identifier les produits majoritaires générés à partir des précurseurs étudiés dans ce mémoire. Le rôle de ces espèces sur l'aptitude à l'infiltration en milieu poreux a été évalué en appliquant une stratégie proche de celle utilisée par Ohshita et al. [1].

L'effet des paramètres de la CVI de SiC dans des substrats à canaux modèles (décrits en chapitre 2) a donc été caractérisé. Les résultats obtenus seront discutés par la suite, à la lumière des données relatives aux précurseurs effectifs formés en phase homogène acquises précédemment.

## 1. Influence de la taille du pore

Les échantillons utilisés pour étudier l'infiltration de SiC sont constitués de trois canaux, d'épaisseur 50, 100 et 300  $\mu\text{m}$ , constituant ainsi des « macropores » modèles (par analogie aux macropores des composites). En surface de ces substrats modèles, le graphite employé présente des « micropores » (i.e. de pores micrométriques) dont l'épaisseur peut varier entre quelques nm et quelques  $\mu\text{m}$ . La forme et la taille de ces porosités ne sont pas contrôlées à l'inverse de celles des macropores.

Pour un dépôt réalisé à pression totale, température, débit total et composition du mélange initiale fixés, la vitesse de dépôt ( $R$ ) dans chaque pore a été mesurée, normalisée à celle mesurée en surface d'échantillon ( $R_0 = R(z = 0 \text{ mm})$ ), puis tracée en fonction de la profondeur ( $z$ ). Les résultats sont présentés en Figure 21.5.

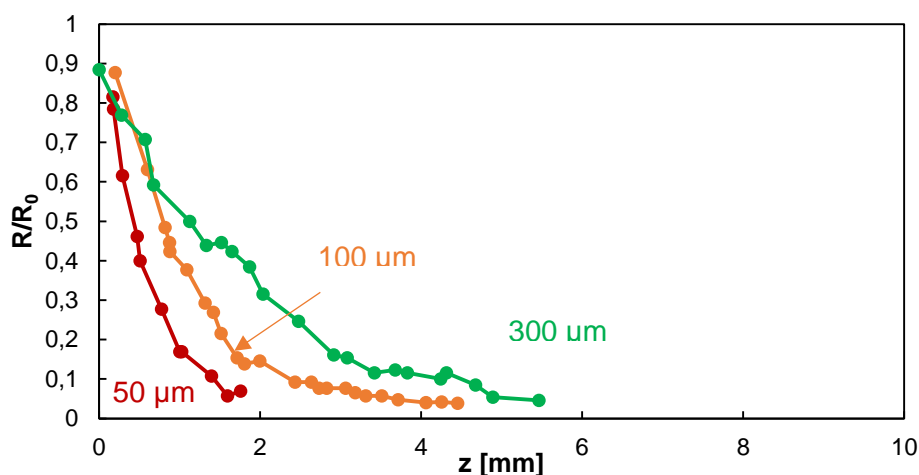


Figure 21.5 : Evolution de la vitesse de dépôt normalisée en fonction de la profondeur pour VTS/H<sub>2</sub> à  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 13$ ,  $Q_{\text{tot}} = 300 \text{ sccm}$ ,  $P = 2 \text{ kPa}$ ,  $T = 1025 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $R_0 = 14,2 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

À mesure que la distance dans le pore augmente, la vitesse de dépôt diminue. Ce comportement généralement observé en CVI est attribué notamment à un appauvrissement en précurseurs effectifs de dépôt le long du canal et un enrichissement en produits gazeux non réactifs, voire inhibiteurs.

Plus le rapport de la largeur du pore ( $D$ ) vis-à-vis de sa longueur ( $L$ ) diminue, plus le gradient de vitesse en fonction de la profondeur augmente. L'utilisation d'un milieu poreux ayant un ratio  $D/L$  caractéristique le plus élevé possible est donc favorable à une meilleure homogénéité d'infiltration [27]. Ce résultat peut être expliqué simplement en utilisant le module de Thiele  $\Gamma$ , introduit au chapitre 1 qui s'exprime selon l'équation suivante :

$$\Gamma = \sqrt{\frac{k_s \times L^2}{r \times D}} \quad \text{Equation 2.5}$$

Où  $k_s$  est la constante cinétique de la réaction hétérogène conduisant au dépôt,  $D$  est le coefficient de diffusion de Fick du précurseur dans le pore et  $r$  est le rayon du pore ( $r = D/2$ ).

Ce nombre adimensionnel évalue l'importance de la cinétique hétérogène vis-à-vis de la diffusion en milieu poreux. Un module de Thiele faible traduit une activité réactionnelle faible comparée aux transferts de masse. Dans ce cas, le précurseur diffuse plus facilement dans le milieu poreux et permet une meilleure infiltration. Au contraire, lorsque  $\Gamma$  est élevée, ce qui est le cas lorsque le diamètre du pore diminue, le précurseur est plus rapidement consommé par les réactions chimiques et sa concentration décroît rapidement au sein du pore. Le gradient d'épaisseur observé dans le substrat est alors élevé [27,28].

La même tendance est observée pour chacune des conditions explorées en CVI dans ce travail. Par souci de simplification, les résultats présentés dans la suite se concentreront sur les profils d'infiltration obtenus dans le canal de 300  $\mu\text{m}$ .

## 2. Système VTS/ $\text{H}_2$

### i. Influence de la température

Plusieurs températures (Tableau 2.5) ont été testées pour juger de l'influence de ce paramètre sur les profils d'infiltration (Figure 22.5) sur substrats modèles à partir de VTS- $\text{H}_2$  (Figure 22.5) à  $(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}} = 13$ ,  $Q_{\text{tot}} = 300$  sccm et  $P = 2$  kPa.

Système	P [kPa]	T [°C]	$Q_{\text{VTS, ini}}$ [sccm]	$P_{\text{VTS, ini}}$ [Pa]	$(\text{H}_2/\text{VTS})_{\text{ini}}$	$\tau_s$ [s]	$R_0$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ]
A	2,0	950	21	95	13	0,10	0,06
B	2,0	1025	21	95	13	0,12	14
C	2,0	1100	21	95	13	0,12	16

Tableau 2.5 : Conditions expérimentales de CVI employées à partir de VTS/ $\text{H}_2$  pour l'étude de l'influence de la température. Le débit total est fixé à 300 sccm.

La condition A a été réalisée pendant une expérience de 9 h, tandis que les essais B et C ont été effectués respectivement pendant 40 et 20 min.

La vitesse de dépôt mesurée en surface de pore ( $R$ ) présente un écart d'environ -20% vis-à-vis de celle mesurée en CVD dans les mêmes conditions (chapitre 3). Cette différence se retrouve pour l'ensemble des conditions d'élaboration utilisant le vinyltrichlorosilane et présentées dans la suite. Elle traduit probablement un effet du rapport  $S/V$  sur la vitesse de dépôt.

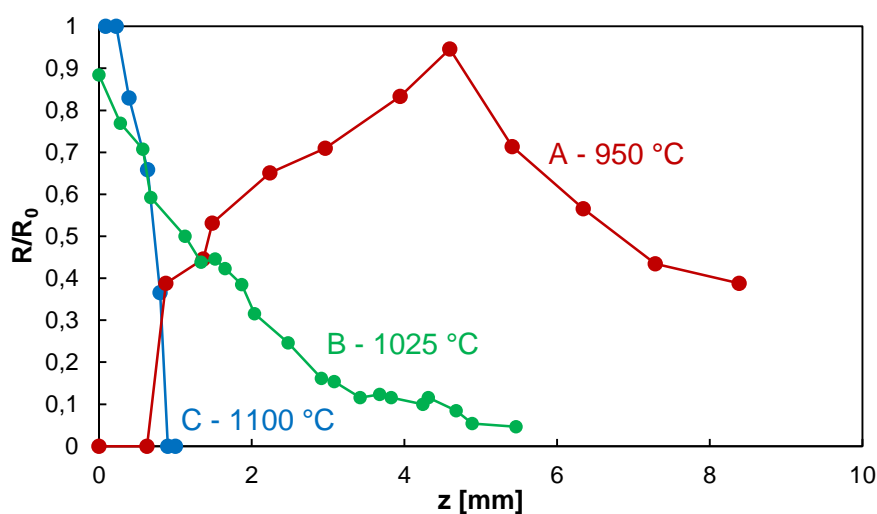


Figure 22.5 : Profils d'infiltration pour le système VTS/ $\text{H}_2$  dans les conditions du Tableau 2.5.

La réduction de la température permet de favoriser le dépôt de SiC en profondeur et en particulier proche du milieu du canal ( $z = 10$  mm). Ce résultat est similaire aux travaux de la littérature sur la CVI de SiC à partir de MTS [27,29].

- **Dépôt à 950 °C (Régime RCC1 en surface de substrat)**

Un phénomène particulier est observé à 950 °C. La vitesse de dépôt mesurée est beaucoup plus élevée à cœur qu'en surface (Figure 22.5). Ce résultat très inhabituel a été reproduit sur un second échantillon élaboré dans les mêmes conditions.

- Changement de composition chimique

Cette brusque variation de vitesse est associée à un changement de composition chimique du solide. En effet, l'analyse par spectrométrie Raman révèle la présence de carbone  $sp^2$  déposé en surface de substrat pour  $z \in [0 ; 0,6]$  mm (en accord avec ce qui a été observé en CVD au chapitre 3). À  $z = 0,6$  mm, des grains de SiC sont formés et coalescent pour former des ilots d'environ  $12 \pm 2$   $\mu\text{m}$  de diamètre couvrant toute la largeur du canal (Figure 23.5). Ce dépôt reste présent jusqu'à cœur du pore en conservant la stœchiométrie de SiC d'après les analyses par spectroscopie Raman et EDS.

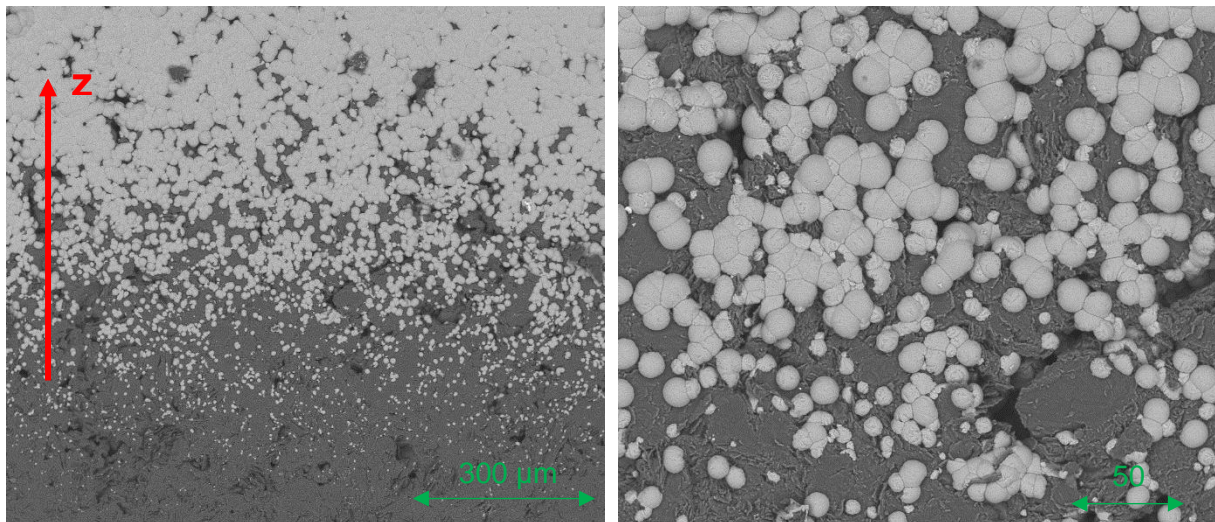


Figure 23.5 : Observations par MEB par détection des électrons rétrodiffusés de la surface du dépôt formé dans le canal de 300  $\mu\text{m}$  à une profondeur de 0,5 mm sous différents grossissements.

La profondeur à laquelle apparaît SiC augmente lorsque l'ouverture du canal croît de 50 à 300  $\mu\text{m}$  (Figure 24.5).

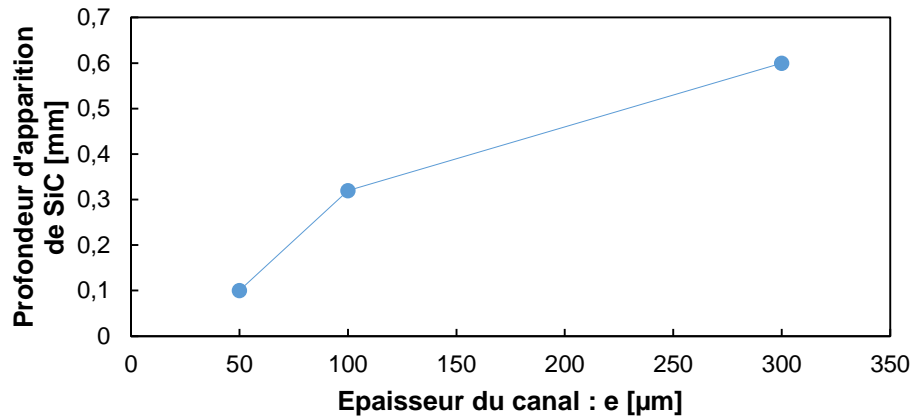


Figure 24.5 : Evolution de la profondeur d'apparition du dépôt de SiC pur en fonction de l'épaisseur du canal.

Ainsi, en diminuant fortement l'épaisseur du canal, il est possible d'observer SiC dans des zones très proches de la surface du substrat. Ce résultat a également été mis en évidence au sein des micropores du substrat situés en surface externe de l'échantillon ( $e < 1 \mu\text{m}$ ) (Figure 25.5).

À l'extérieur de ces microporosités, un revêtement homogène de carbone  $\text{sp}^2$  très peu organisé est déposé en régime RCC1 (voir chapitre 3).

- [Analyses MET dans les micropores](#)

Les clichés MET présentés en Figure 25.5 ne permettent pas une identification très précise de la structure de SiC déposé dans les microporosités.

En effet, la géométrie des porosités étant aléatoire, il est difficile de déterminer la direction de croissance du dépôt par rapport au plan de découpe et d'observation de la lame mince. Dans certains cas, il semble que le carbure de silicium croît selon plusieurs directions à partir d'un seul germe de SiC (Figure 25.5.(d)), tandis qu'il paraît plus colonnaire à d'autres endroits (Figure 25.5.(c)). Les clichés DEAS (Figure 25.5.(f) et Figure 25.5.(h)) présentent de nombreuses taches de diffraction, ce qui est cohérent avec les images associées en fond noir (Figure 25.5.(e) et Figure 25.5.(g)) montrant que les grains de SiC sont de petite taille (quelques nm à quelques dizaines de nm). Le carbure de silicium cubique est bien identifié sur le diagramme DEAS de la Figure 25.5.(f). On identifie en effet trois anneaux de diffraction aux distances 2,52 ; 1,54 et 1,31 Å correspondant aux trois plans principaux de diffraction (111), (220) et (311). Toutefois, la Figure 25.5.(h) montre la présence de spots de diffraction à des distances variables vis-à-vis de la tache à 2,5 Å (plans {111}), comprises entre 2,40 et 2,65 Å et formant un polygone. Ce diagramme peut être interprété par la présence de phases de  $\text{SiC}_\alpha$  ayant des orientations différentes vis-à-vis du plan d'observation.



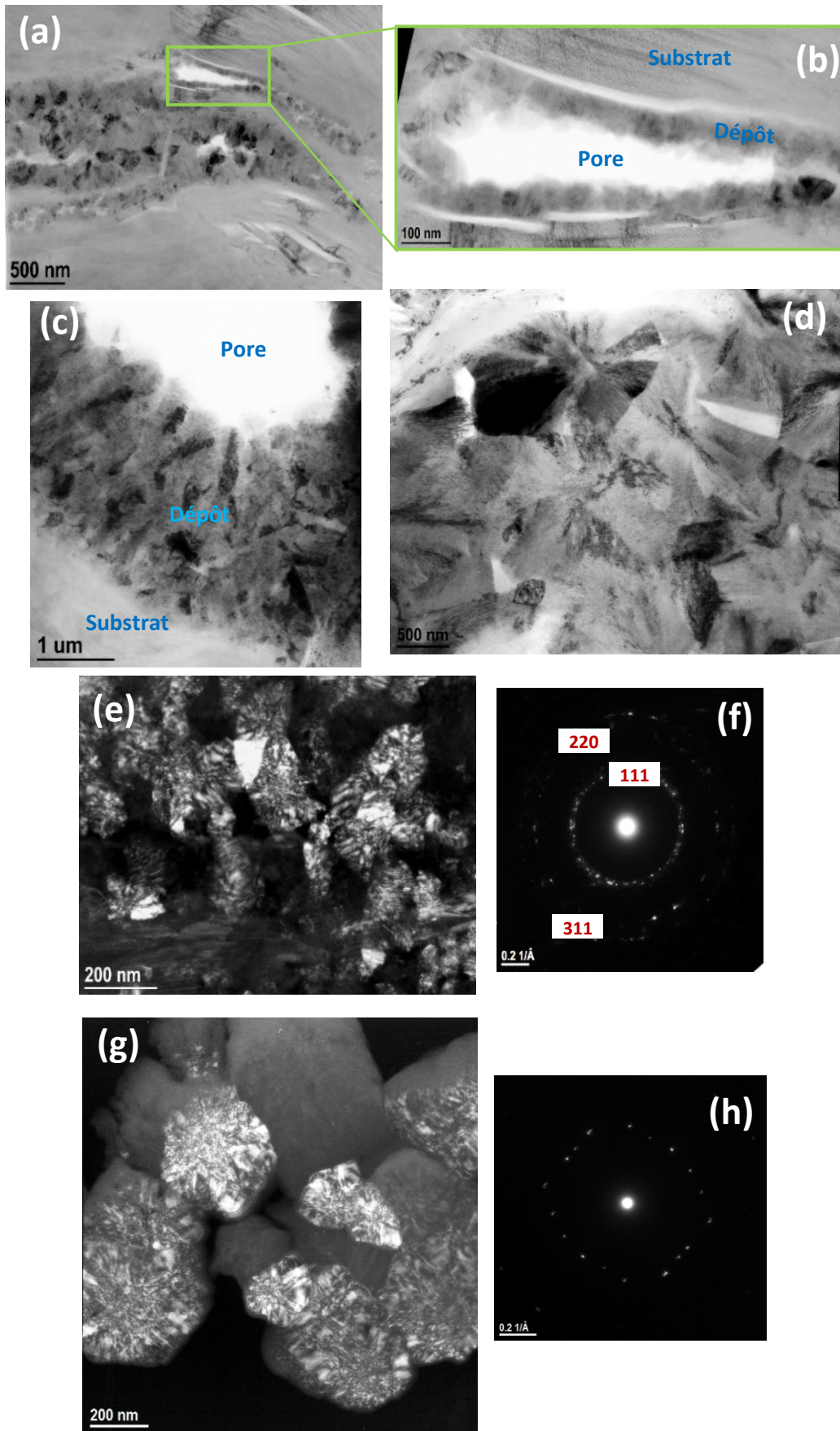


Figure 25.5 : Clichés MET et diagramme DEAS associés du dépôt réalisé au sein des microposités du substrat en surface externe à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$ ,  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa ;  $T = 950$  °C. (a), (b), (c) et (d) : Fond clair du dépôt de SiC. (e) et (g) : Fond noir de la tache (111) de SiC ; (f) et (h) : Diagramme DEAS associé respectivement à (f) et (h).

○ Microstructure de SiC dans les macropores

La microstructure des dépôts a également été caractérisée à partir d'observations de la morphologie de surface dans les macropores.

À 1 mm, les ilots de SiC présentent une structure lamellaire, laissant rapidement place à un aspect plus granuleux entre 2 et 6 mm. Au-delà de 6 mm, le dépôt semble plus irrégulier (Figure 26.5).

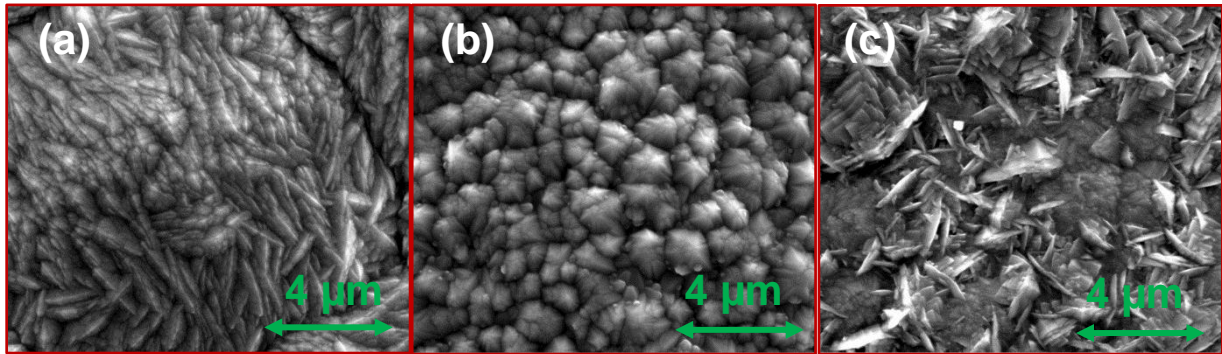


Figure 26.5 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé à (a) :  $z = 1$  mm ; (b) :  $z = 4$  mm ; (c) :  $z = 8$  mm.

Les différences entre les microstructures montrées en Figure 26.5.(a) et Figure 26.5.(b) peuvent être associées à des textures distinctes. Les arêtes visibles sur la Figure 26.5.(a) sont similaires à celles mises en évidence par Laduye et généralement associées à un dépôt texturé dans la direction  $\langle 220 \rangle$  [8]. La Figure 26.5.(b), quant à elle, met en évidence une morphologie de surface composée de grains de SiC ayant un aspect pyramidal à base hexagonale, caractéristiques d'une texturation  $\langle 111 \rangle$  (Figure 27.5). Cette forme hexagonale plutôt que triangulaire provient de la présence de macles entre deux grains de  $\text{SiC}_\beta$ . La Figure 26.5.(c) montre quant à elle une morphologie différente des deux autres présentés précédemment. Son origine n'a pas été identifiée actuellement.

Ces transitions de texture peuvent être liées à des changements de mécanisme réactionnel ou de précurseurs effectifs de dépôt dus à un effet du temps de séjour ou à des phénomènes d'appauvrissement.

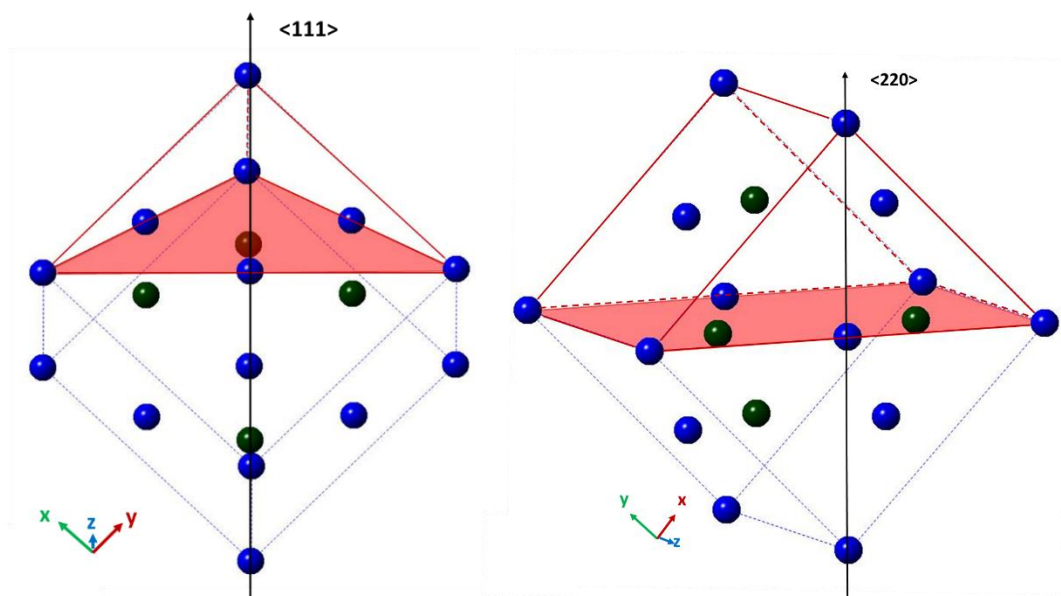


Figure 27.5 : Formes des grains de  $\text{SiC}_\beta$  lors d'un empilement selon la direction  $\langle 111 \rangle$  (à gauche) et  $\langle 220 \rangle$  (à droite).

- **Dépôt à 1025 °C (RCC2 en surface de substrat)**

Pour le dépôt réalisé à 1000 °C, aucun changement de composition chimique le long du pore n'est observé par EDS et par spectroscopie Raman. Comme pour le dépôt précédent, des changements de microstructure sont observés, suggérant notamment un grossissement des grains de SiC formés. La surface apparaît alors plus rugueuse à  $z = 3$  mm. À partir de  $z = 6$  mm, le dépôt n'est plus recouvrant, et les grains de SiC sont épars à la surface du substrat (Figure 28.5).

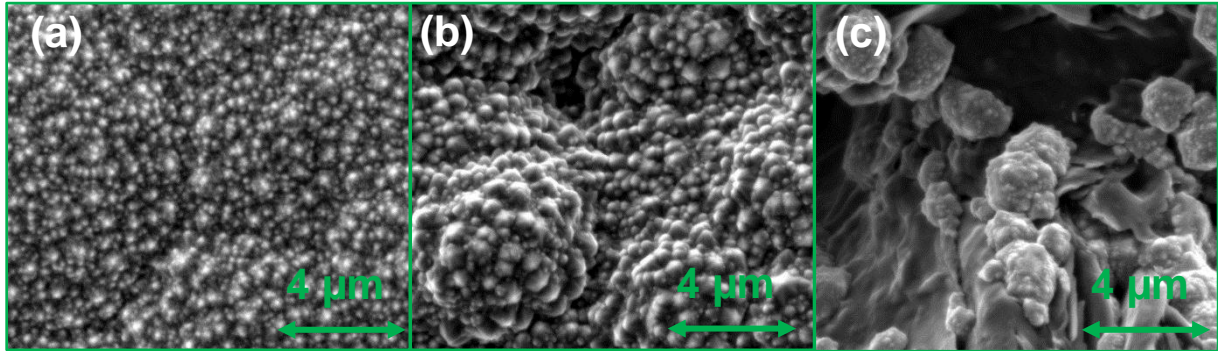


Figure 28.5 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé à (a) :  $z = 0$  mm ; (b) :  $z = 3$  mm ; (c) :  $z = 9$  mm.

Ces derniers se présentent sous la forme de pyramides à base triangulaire ou hexagonale semblables à celles observées en Figure 26.(b) et associées à une direction de croissance selon l'axe  $\langle 111 \rangle$ . Ce résultat est cohérent avec l'orientation préférentielle dans la direction  $\langle 111 \rangle$  caractérisé par DRX pour le dépôt formé à cette même condition par CVD (chapitre 3).

- **Microstructure à 1100 °C (RTM en surface de substrat)**

À 1100 °C, les grains de SiC observés sont de taille plus importante qu'à 1025 °C et grossissent entre l'entrée et l'intérieur du substrat comme dans la condition précédente. Ce résultat est lié à une plus forte cristallisation de SiC à haute température. La croissance de SiC semble s'effectuer selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  d'après la morphologie des grains (Figure 29.5.(a) et Figure 29.5.(b)), en accord avec les résultats obtenus en CVD (chapitre 3). Bien que le dépôt ne soit plus recouvrant pour  $z > 3$  mm, des amas de SiC sont présents dont la densité décroît le long du pore.

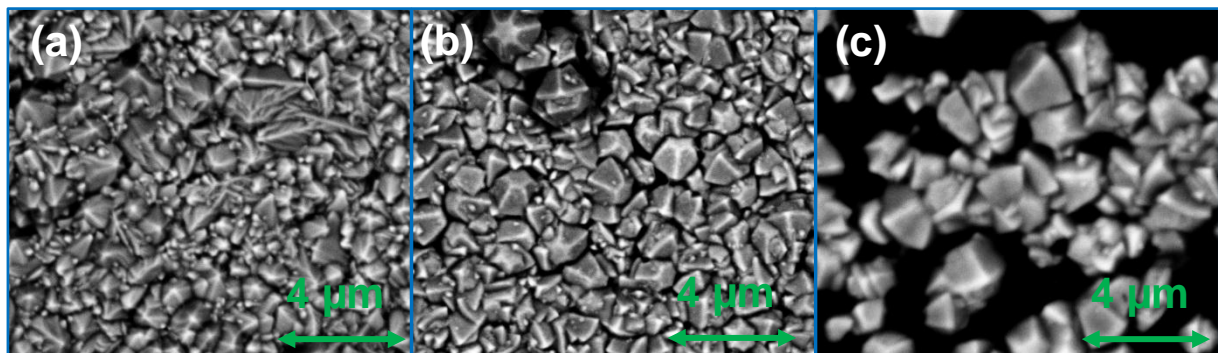


Figure 29.5 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé à (a) :  $z = 0$  mm ; (b) :  $z = 5$  mm ; (c) :  $z = 6$  mm.

Pour cette condition, des analyses TEM ont également été réalisées. Elles montrent la présence de SiC infiltré au sein des micropores en surface de substrat (Figure 30.5). Dans ces porosités, SiC est déposé sous forme de grains nanométriques de forme allongée, semblables à ceux observés à 950 °C

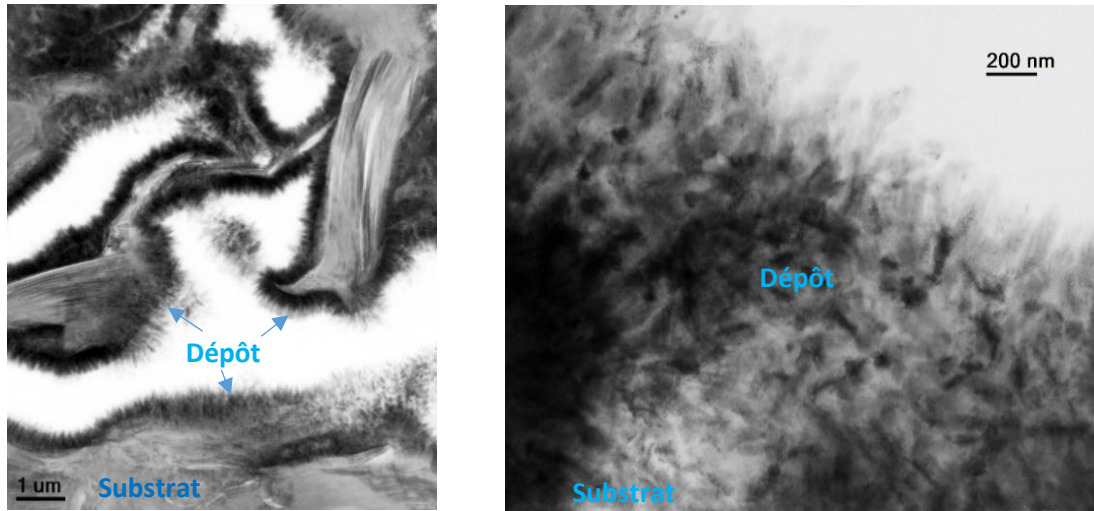


Figure 30.5 : Observations MET du dépôt réalisé en surface et au sein des microporosités du substrat à  $(H_2/VTS)_{ini} = 13$ ,  $Q_{tot} = 150$  sccm ;  $P = 2$  kPa ;  $T = 1100$  °C sous deux grossissements

## ii. Optimisation de l'infiltration

Trois autres conditions ont été considérées pour lesquelles les vitesses de dépôt par CVD sont proches mais dont les conditions d'élaboration diffèrent en terme de pression totale et de température (Tableau 3.5). Le temps de séjour calculé correspond à celui du gaz dans le milieu libre (à l'extérieur du milieu poreux) pour un débit total fixé à 300 sccm. Le temps de dépôt a été fixé à 60 min.

Système	P [kPa]	T [°C]	$Q_{VTS,ini}$ [sccm]	$P_{VTS,ini}$ [Pa]	$(H_2/VTS)_{ini}$	$\tau_s$ [s]	$R_0$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ]
D	2,0	1000	21	95	13	0,11	14
E	5,0	975	21	357	13	0,32	10
F	10,0	925	21	714	13	0,94	12

Tableau 3.5 : Conditions expérimentales de CVI employées à partir de VTS/ $H_2$ .

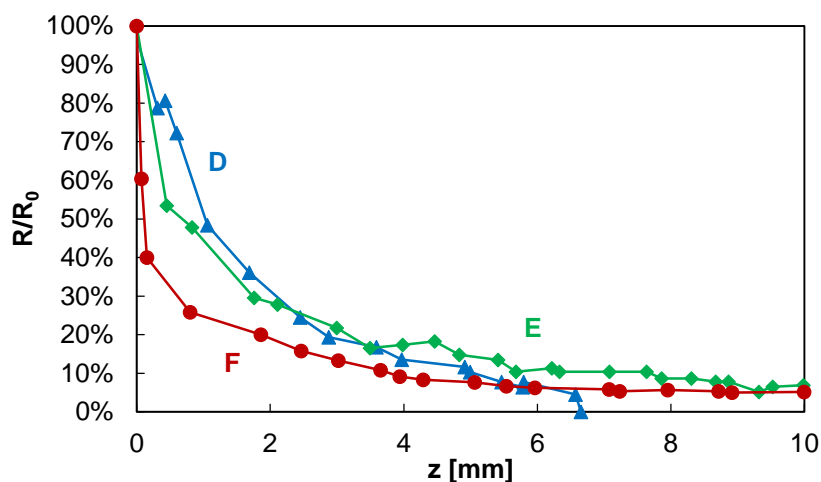


Figure 31.5 : Profils d'infiltration pour le système VTS/ $H_2$  dans les conditions du Tableau 3.5.

Pour les trois dépôts formés, aucun changement de composition chimique n'est mis en évidence par spectrométrie Raman et EDS entre la surface et l'intérieur du canal poreux. La rapport  $(C/Si)_{at}$  demeure environ égal à 1.

Les conditions E et F conduisent à des infiltrations plus homogènes que la condition D en profondeur du canal (Figure 31.5). L'emploi de pressions plus élevées et de températures réduites ne semble donc pas être néfaste à la CVI de SiC, la vitesse de dépôt restant constante par ailleurs.

Il est à noter également que la rupture de pente des profils d'infiltration issus des conditions d'élaboration D, E et F interviennent à des profondeurs différentes.

En termes de microstructure, les évolutions observées pour les trois conditions sont très similaires à celle mise en évidence pour la condition d'infiltration présentée en Figure 28.5(a) et Figure 28.5(b) pour VTS/H<sub>2</sub> à 1025 °C. La taille des îlots de SiC semble augmenter très légèrement entre la surface et l'intérieur du canal. Les grains de SiC sur ces îlots conservent une forme pyramidale associée à une direction de croissance selon l'axe <111> (annexe 5.5).

Le rôle de la dilution ou du temps de séjour sur la CVI n'a pas été considéré pour ce précurseur.

### 3. Système MS/(Ar||H<sub>2</sub>)

#### i. Influence de la température

Comme pour VTS/H<sub>2</sub>, l'influence de la température sur l'infiltration a également été estimée expérimentalement pour le système MS/Ar à (Ar/MS)<sub>ini</sub> = 50, Q<sub>tot</sub> = 500 sccm, P = 0,5 kPa et un temps de dépôt de 2 h.

Condition	P [kPa]	T [°C]	Q <sub>MS, ini</sub> [sccm]	P <sub>MS, ini</sub> [Pa]	(Ar/MS) <sub>ini</sub>	τ <sub>S</sub> [s]	R <sub>0</sub> [μm.h <sup>-1</sup> ]
G	0,5	850	10	10	50	0,023	7
H	0,5	900	10	10	50	0,023	10

Tableau 4.5 : Conditions expérimentales de CVI employées à partir de MS/Ar pour l'étude de l'influence de la température. Le débit total est fixé à 500 sccm.

La vitesse de dépôt en surface de pore est plus faible d'environ 50% vis-à-vis de celle mesurée par CVD au chapitre 4. Comme pour VTS/H<sub>2</sub>, Cet écart provient vraisemblablement de l'utilisation d'un substrat présentant une surface plus élevée que ceux utilisés lors des expériences en CVD, contribuant à un plus fort appauvrissement en réactif (voir l'effet du rapport S/V au chapitre 4). Cette différence se retrouve sur l'ensemble des conditions d'infiltration testées à partir du méthylsilane et présentées dans la suite.

Les profils d'infiltration en fonction de la température d'élaboration sont donnés en Figure 32.5.

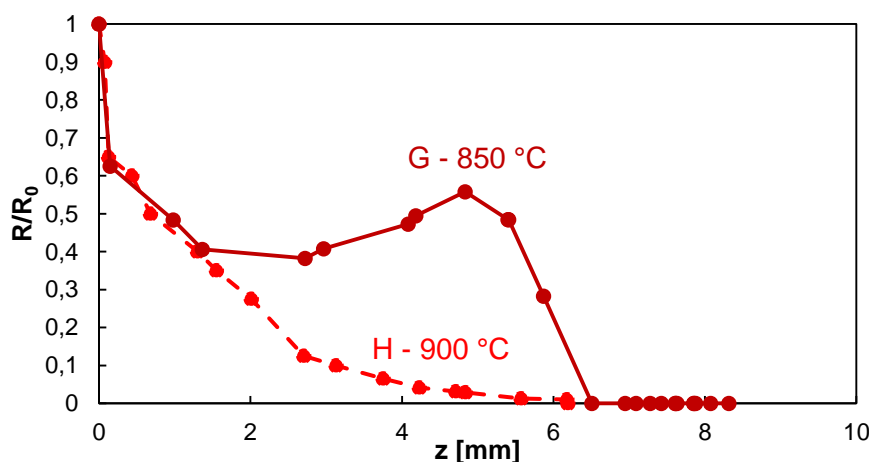


Figure 32.5 : Profils d'infiltration pour le système MS/Ar dans les conditions du Tableau 4.5.

Plusieurs ruptures de pentes sont observées le long des deux profils d'infiltration présentés. Une première apparaît très proche de l'entrée du pore, autour de  $z = 0,2$  mm, puis une seconde à  $z = 2,7$  mm pour la condition à  $900$  °C ou  $z = 1,3$  mm à  $850$  °C. À cette température, la vitesse de dépôt augmente le long du canal pour  $z \in [3 ; 5]$  mm avant de chuter fortement au-delà.

La composition chimique le long du pore, caractérisée par EDS, n'évolue pas significativement (Figure 33.5).

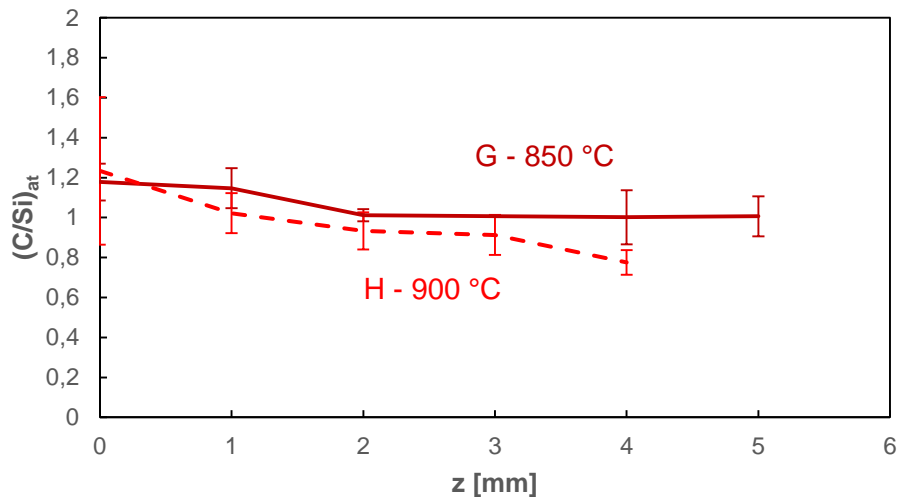


Figure 33.5 : Evolution de la composition chimique du dépôt dans la profondeur du dépôt.

Toutefois, des analyses plus poussées par spectrométrie Raman, après traitement thermique des dépôts (cristallisation du silicium libre) montre qu'un excès de silicium est déposé en surface externe en condition G (annexe 7.5).

En termes de microstructure, de nombreux changements interviennent le long du pore (Figure 34.5).

- **Structure et microstructure à  $850$  °C (Régime RCC en surface d'échantillon)**

À cette condition, les grains de SiC en surface ont un diamètre très faible et forment des ilots dont la largeur diminue à mesure que la profondeur dans le pore augmente. À partir d'une certaine profondeur ( $z = 6$  mm), des filaments pouvant atteindre  $60$  nm de diamètre apparaissent. À  $10$  mm, ces filaments sont toujours identifiés sur certaines zones, toutefois leur diamètre est de l'ordre du nm, à la limite de résolution du MEB (Figure 34.5).

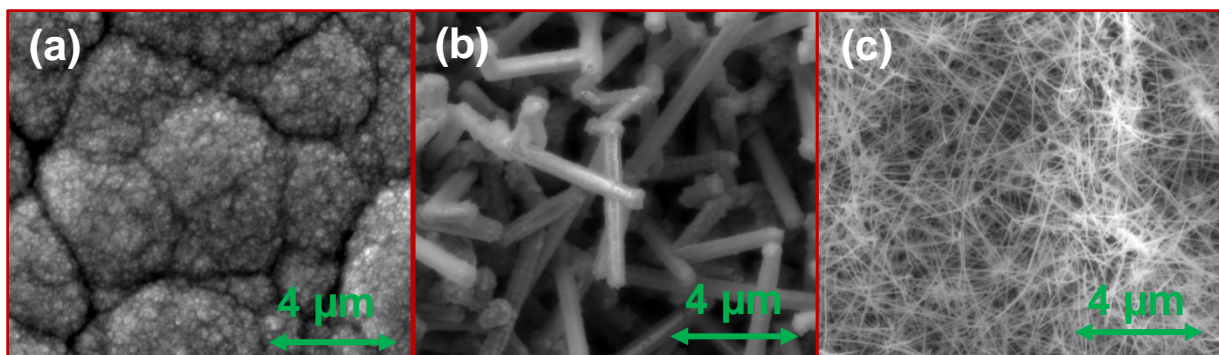


Figure 34.5 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé à (a) :  $z = 1$  mm ; (b) :  $z = 6$  mm ; (c) :  $z = 8$  mm.

La Figure 35.5 donne l'évolution du diamètre de ces filaments en fonction de la profondeur dans le pore.

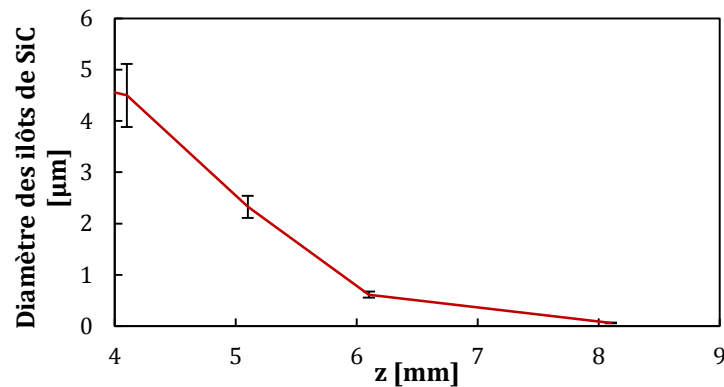


Figure 35.5 : Evolution de la taille des îlots de SiC pur en fonction de la profondeur dans le canal.

Un dépôt de SiC est formé dans les microporosités en surface du substrat, comme pour le système VTS/H<sub>2</sub>. Il a été caractérisé par des observations MET (Figure 36.5).

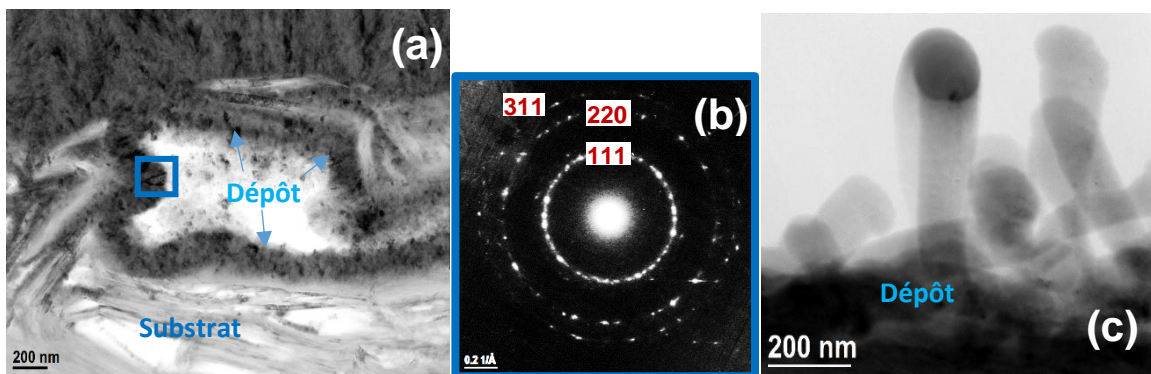


Figure 36.5 : Observations MET du dépôt réalisé dans les porosités du substrat à  $(H_2/MS)_{ini} = 50$ ,  $Q_{tot} = 300$  sccm ;  $P = 0,5$  kPa ;  $T = 850$  °C. (a) : Fond clair d'une porosité infiltrée par du SiC ; (b) : DEAS expérimental associé au dépôt formé dans le rectangle bleu de l'image (a) ; (c) : Fond clair du dépôt infiltré dans des porosités éloignées de la surface du substrat.

Le carbure de silicium présent dans ces porosités est sous forme cubique, identifiable sur le cliché DEAS de la Figure 36.5(b), par la présence des trois plans de diffraction principaux (111), (220) et (311) à respectivement 2,52 Å, 1,54 Å et 1,31 Å. À mesure que la profondeur augmente, l'épaisseur du dépôt diminue et des filaments très similaires à ceux identifiés par MEB aux profondeurs les plus élevées au sein des macropores apparaissent (Figure 36.5.(c)).

- **Microstructure à 900 °C (RCC + RTM)**

À cette température, la morphologie du dépôt évolue comme il a été vu plus haut avec VTS/H<sub>2</sub> à 1000 °C, sous forme de grains de SiC ayant l'aspect de pyramides à base hexagonale associées à une direction de croissance selon l'axe <111>. Une augmentation de la taille des grains est observée entre la surface ( $z = 0$  mm) et l'intérieur du substrat ( $z = 4$  mm). Pour  $z > 7$  mm, des hétérostructures semblables aux filaments mis en évidence au profondeur de canal élevées avec MS/Ar à 850 °C sont observées dans certaines zones. Ces hétérostructures sont formées également en répétant l'élaboration dans des substrats à canaux modèles dont une des parois est constituée d'un wafer de silicium (Figure 37.5). Il est probable que ces filaments soient issus d'impuretés en surface d'échantillon, malgré le nettoyage du substrat dans un bain d'acide

chlorhydrique ou par traitement thermique à 1600 °C sous argon (chapitre 2). Il convient toutefois de noter qu'ils ne sont pas observés lors de l'utilisation de VTS/H<sub>2</sub> en CVI.

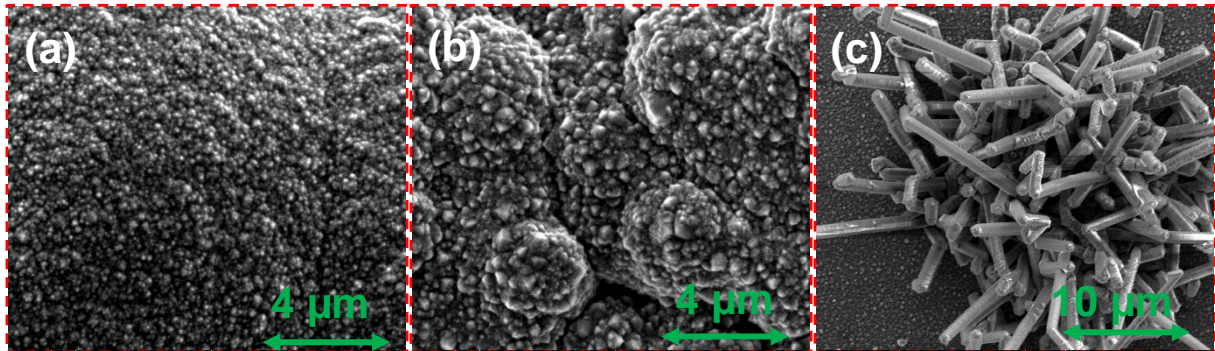


Figure 37.5 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé à (a) :  $z = 0$  mm ; (b) :  $z = 4$  mm sur substrats graphitiques ; (c) :  $z = 7$  mm sur wafer de silicium.

## ii. Optimisation de l'infiltration

Plusieurs conditions d'infiltration ont été testées en modifiant plusieurs paramètres procédé.

### (a) Débit et pression partielle en MS

Dans un premier temps, le rôle du débit en précurseur et de sa pression partielle ont été analysés en considérant les conditions du Tableau 5.5. Le débit total est de 500 sccm dans le cas où le temps de séjour dans le milieu libre est de 0,023 s et de 1000 sccm lorsque  $\tau_s = 0,012$  s.

Condition	P [kPa]	T [°C]	$Q_{MS, ini}$ [sccm]	$P_{MS, ini}$ [Pa]	$(Ar/MS)_{ini}$	$\tau_s$ [s]	$R_0$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ]
I	0,5	850	12	5	100	0,012	4
J	0,5	850	20	10	50	0,012	6
G	0,5	850	10	10	50	0,023	7
K	0,5	850	45	45	10	0,023	12

Tableau 5.5 : Conditions expérimentales de CVI employées à partir de MS/Ar.

Le temps de dépôt a été fixé à 2 h pour les conditions I, J et G et de 20 min pour le dépôt K.

Les profils d'infiltration obtenus dans ces conditions sont donnés en Figure 38.



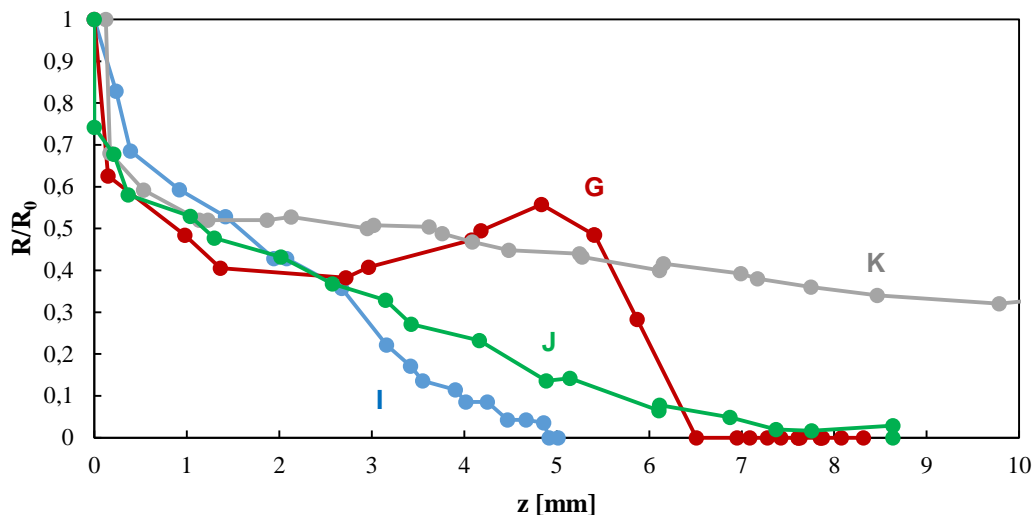


Figure 38 : Profils d'infiltration pour le système MS/Ar dans les conditions du Tableau 5.5.

Pour l'ensemble des conditions G, I, J et K, la première rupture de pente intervient toujours autour de même position, pour  $z \approx 0,2$  mm, comme pour la condition H également réalisée à partir de MS/Ar.

La condition la plus propice à l'infiltration est de loin celle pour laquelle le débit en méthylsilane et sa pression partielle sont les plus élevés et le temps de séjour est de 0,023 s (condition K). La composition chimique mesurée par EDS le long du pore est alors constante et présente un rapport  $(C/Si)_{at}$  autour de 1. A l'inverse, la condition présentant le plus fort gradient d'infiltration est celle ayant un débit et une pression partielle en réactif faibles et un temps de séjour de 0,012 s (condition I). Comme pour les conditions G et H, la composition chimique ne semble pas varier significativement d'après les analyses EDS (Figure 39). La présence de silicium est toutefois mise en évidence en surface externe des échantillons élaborés aux condition G, J et K (annexe 7.5).

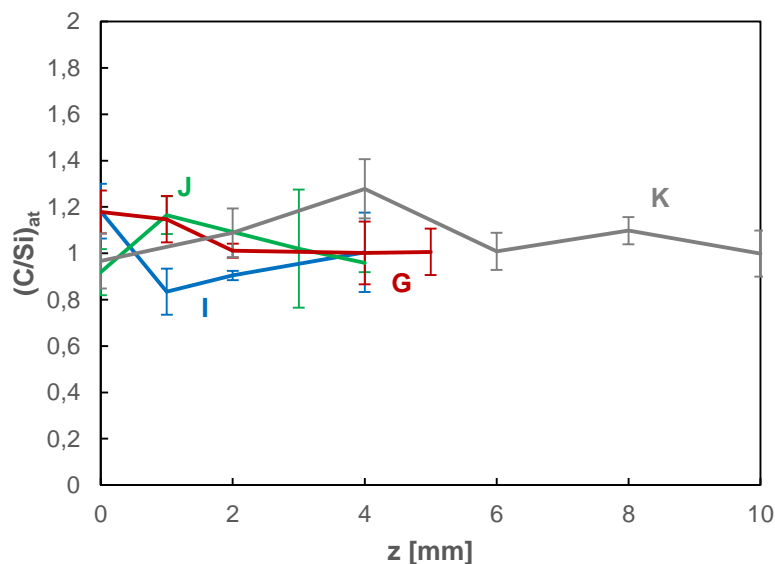


Figure 39 : Evolution de la composition chimique du dépôt dans la profondeur du pore pour les dépôts élaborés dans les conditions du Tableau 5.5.

La comparaison des expériences G et J montrent l'influence du temps de séjour et du débit de méthylsilane sur l'infiltration. Il semble que l'utilisation d'un temps de séjour plus élevé favorise

une infiltration plus homogène sur les six premiers millimètres du canal, mais conduite en contre partie à un plus fort appauvrissement en précurseur au-delà. L'utilisation d'un temps de séjour plus court et d'un débit de méthylsilane plus faible permet alors une meilleure infiltration pour  $z > 6$  mm.

À temps de séjour constant, l'utilisation d'un débit plus important de méthylsilane permet un apport de précurseur plus conséquent dans les pores du substrat où la vitesse de dépôt est limitée par la diffusion. La condition K ayant le débit de précurseur le plus élevé permet ainsi une infiltration de SiC jusqu'au milieu du canal. La morphologie du dépôt formé est homogène et semble indiquer une texturation selon la direction  $\langle 220 \rangle$  (Figure 40) comme décrite en B.2.i.. Cette texture est également mise en évidence en surface du substrat par caractérisation DRX (voir chapitre 4).

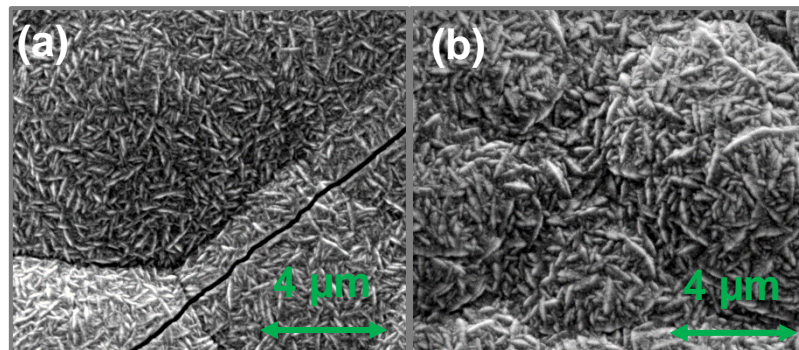


Figure 40 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé dans la condition K à (a) :  $z = 1$  mm ; (b) :  $z = 10$  mm dans le pore de  $300 \mu\text{m}$  du substrat graphitique

Le dépôt J présente, quant à lui une morphologie de surface très similaire à celle du dépôt D, présentée en Figure 34, avec formation de filaments dont le diamètre diminue le long du pore (Figure 41).

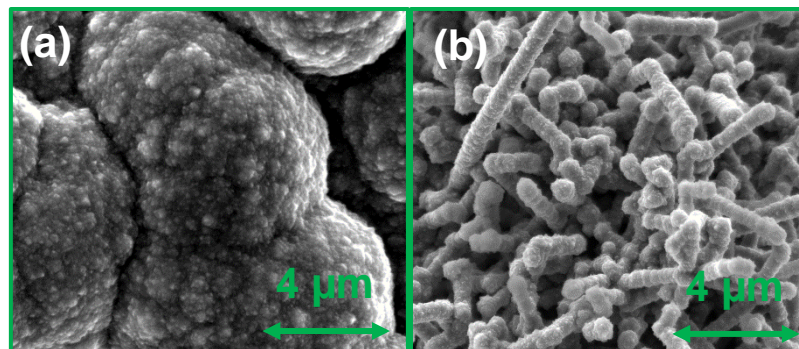


Figure 41 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé dans la condition J à (a) :  $z = 1$  mm ; (b) :  $z = 7$  mm dans le pore de  $300 \mu\text{m}$  du substrat graphitique

Ce type de microstructure n'est pas mis en évidence pour le dépôt I dont l'aptitude à l'infiltration est limitée et pour lequel la microstructure semble plus fine et texturée selon la direction  $\langle 111 \rangle$ .

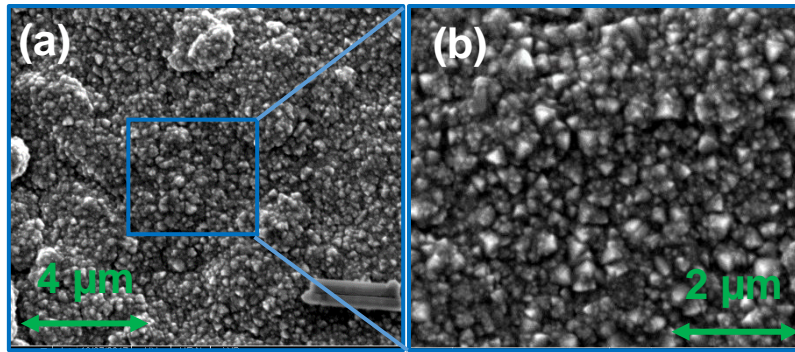


Figure 42 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé dans la condition I à  $z = 2$  mm sous deux grossissements différents (a) :  $\times 10000$  ; (b) :  $\times 20000$ .

### (b) Nature du gaz diluant

Le rôle du gaz diluant sur l'infiltration a été évalué en comparant deux conditions avec ou sans hydrogène selon les conditions du Tableau 6.5. Le temps de séjour en surface de substrat est fixé à 0,023 s pour un débit total de 500 sccm.

Condition	P [kPa]	T [°C]	$Q_{MS, ini}$ [sccm]	$P_{MS, ini}$ [Pa]	$(Ar/MS)_{ini}$	$\tau_s$ [ms]	R [ $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ]
G	0,5	850	10	10	50	0,023	7,0
L	0,5	850	10	10	50	0,023	7,0
H	0,5	900	10	10	50	0,023	10,0
M	0,5	900	10	10	50	0,023	9,2

Tableau 6.5 : Conditions expérimentales de CVI employées à partir de MS.

Les lignes bleues du Tableau 6.5 font référence aux conditions pour lesquelles l'hydrogène a été utilisé comme gaz diluant (conditions L et M). Les lignes blanches correspondent au système MS/Ar (conditions D et E).

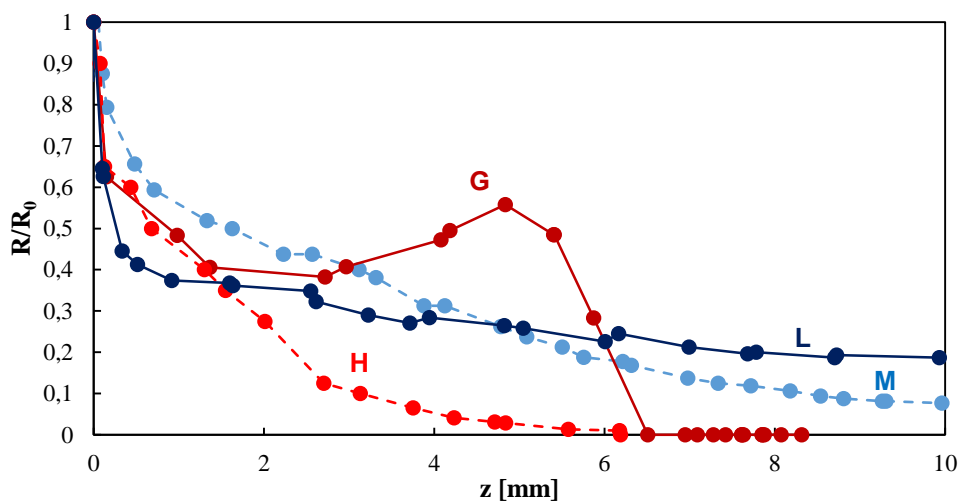


Figure 43 : Profils d'infiltration à partir de MS dans les conditions du Tableau 6.5.

La Figure 43 montre que l'infiltration de MS est largement améliorée lorsque l'hydrogène est utilisé en tant que gaz diluant. Comme précédemment, la pente des profils d'infiltration diminue dès  $z \approx 0,2$  mm lors de l'utilisation de MS/H<sub>2</sub>. Au-delà, la pente varie de façon beaucoup plus homogène qu'en l'absence d'hydrogène.

Ce résultat est surprenant vis-à-vis des résultats expérimentaux présentés au chapitre 4, qui montraient une très faible influence de la nature du gaz diluant sur la vitesse de dépôt ou la décomposition du précurseur.

L'utilisation de l'hydrogène (conditions M et N) ne semble pas, de plus, modifier la composition chimique au sein des pores d'après des analyses EDS, ni la morphologie du dépôt. Il permet également une meilleure homogénéisation de la composition chimique et de la morphologie du dépôt (Figure 44) vis-à-vis de ce qui a été vu en B.3.i.

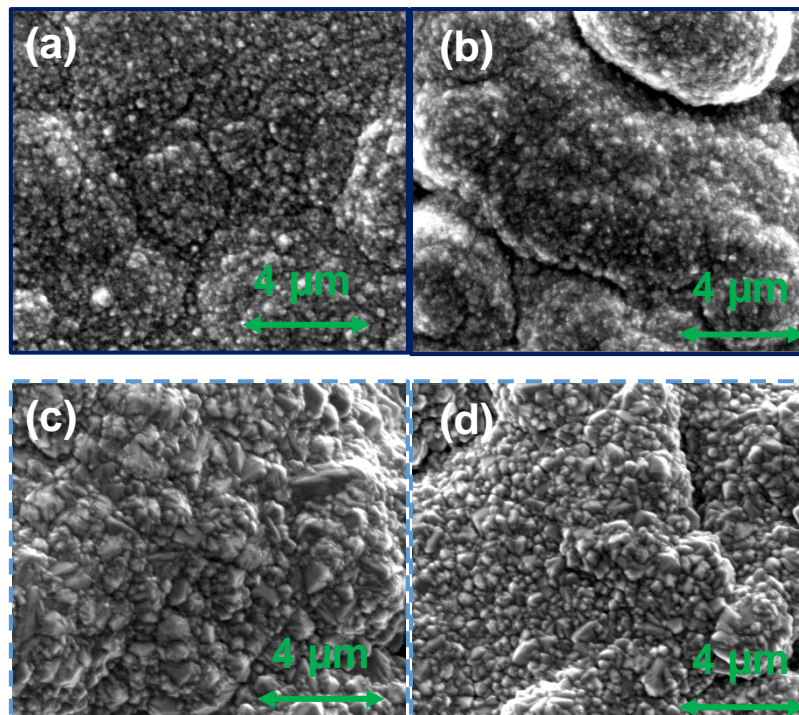


Figure 44.5 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé dans la condition L à (a) :  $z = 2$  mm ; et (b) :  $z = 10$  mm, et dans la condition M à (c) :  $z = 2$  mm ; et (d) :  $z = 10$  mm.

## B. Discussion

### 1. Mécanismes de dépôt à partir du VTS

#### i. Décomposition du VTS en l'absence d'hydrogène

Les résultats présentés en A.4.ii. permettent d'établir un mécanisme simplifié d'évolution de la phase homogène lors de l'utilisation du système VTS/Ar (Figure 45.5).

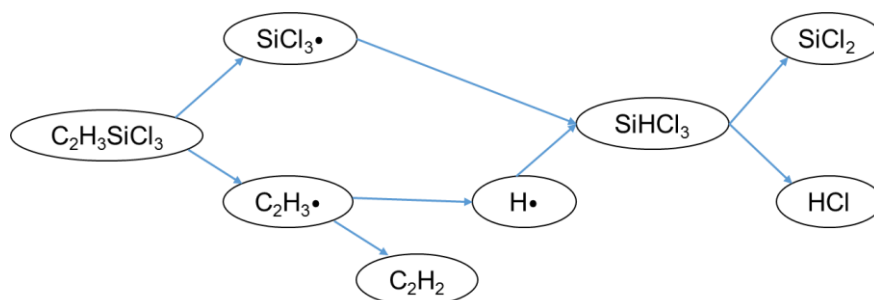


Figure 45.5 : Schéma réactionnel simplifié de la phase homogène à partir de VTS/Ar pour  $T \in [900 ; 1100]$  °C.

Pour ce système, dans les conditions où le dépôt est composé d'un large excès de carbone (chapitre 3), c'est-à-dire pour  $(Ar/VTS)_{ini} = 13$ ,  $\tau_s = 0,25$  s ( $Q_{tot} = 150$  sccm),  $P = 2$  kPa et  $T \in [900 ; 1100]$  °C, les calculs OD prédisent de fortes concentrations en  $C_2H_2$  et  $SiCl_2$ . D'après la littérature, le coefficient de collage de  $SiCl_2$  formé en zone chaude est supposé égal à 0,02 comme pour  $C_2H_2$  [30]. Malgré cette similarité, il semble que seul  $C_2H_2$  participe au dépôt. Ce phénomène pourrait provenir d'une inhibition de l'adsorption de  $SiCl_2$  par la surface de carbone hybridé  $sp^2$  et donc très différente de celle de  $SiC$  où Si et C sont hybridés  $sp^3$  (voir chapitre 3).

$C_2H_2$  est bien retrouvé expérimentalement en sortie de réacteur par IRTF (Tableau 7.5). Les résultats du chapitre 3 montrent également la présence de  $SiCl_4$  et plus minoritairement de  $SiHCl_3$ . Ces espèces sont supposées se former lors du refroidissement des gaz depuis la zone chaude, à partir de  $SiCl_2$ . De plus, l'adsorption de HCl sur les parois du réacteur pourrait expliquer la plus faible quantité de HCl mesurée expérimentalement pendant le dépôt, vis-à-vis de celle donnée par la modélisation. En effet, lors de l'évacuation des gaz réactifs sous flux d'hydrogène ou d'argon, HCl reste détecté pendant plusieurs minutes par IRTF, le temps qu'il se désorbe du réacteur. Il convient également de préciser que le bilan massique en carbone, silicium et chlore, réalisé à partir des résultats IRTF, montre un déficit de ces éléments lorsque la température augmente par rapport à la quantité de VTS injectée. Ce résultat peut être lié à la formation d'espèces lourdes (liés à des réactions de recombinaison de  $SiCl_2$  [25]) condensées sur les parois en sortie de zones chaude, appauvrissant le mélange gazeux avant son analyse par spectroscopie infrarouge.

	IRTF	Calculs OD	Equilibre Thermo.
$T \in [900 ; 1200]$ °C	$C_2H_2 ; SiCl_4 ; HCl$	$C_2H_2 ; SiCl_2 ; SiHCl ; HCl$	$C_2H_2 ; SiCl_2 ; SiCl_4 ; SiHCl ; HCl$

Tableau 7.5 : Espèces majoritaires observées à partir de VTS/ $H_2$  par IRTF, par calculs OD et par prédiction de l'équilibre thermodynamique.

## ii. Décomposition du VTS en présence d'hydrogène

Lors de l'utilisation de l'hydrogène comme gaz diluant, le chapitre 3 a conclu à l'existence d'une réaction entre le VTS et  $H_2$  expliquant la plus forte cinétique de décomposition du précurseur en présence de  $H_2$ . Il peut s'agir de l'addition de  $H_2$  à VTS (**Réaction 2.5**) pour former l'éthyltrichlorosilane à partir duquel peuvent être formés  $C_2H_4SiCl_2$  et HCl par la **Réaction 3.5**, ou  $C_2H_5\bullet$  et  $SiCl_3\bullet$  par la **Réaction 5.5**. L'absence de données cinétiques sur ces réactions n'a pas permis de valider ce modèle, toutefois, l'effet de l'hydrogène sur les intermédiaires réactionnels ( $C_2H_3\bullet$  et  $SiCl_3\bullet$ ) formés à partir de la **Réaction 1.5** a été étudié.

À partir de ces calculs, un mécanisme simplifié peut être proposé pour décrire la formation des précurseurs effectifs de dépôt et des espèces principales observées en zone chaude du réacteur (Figure 46.5).

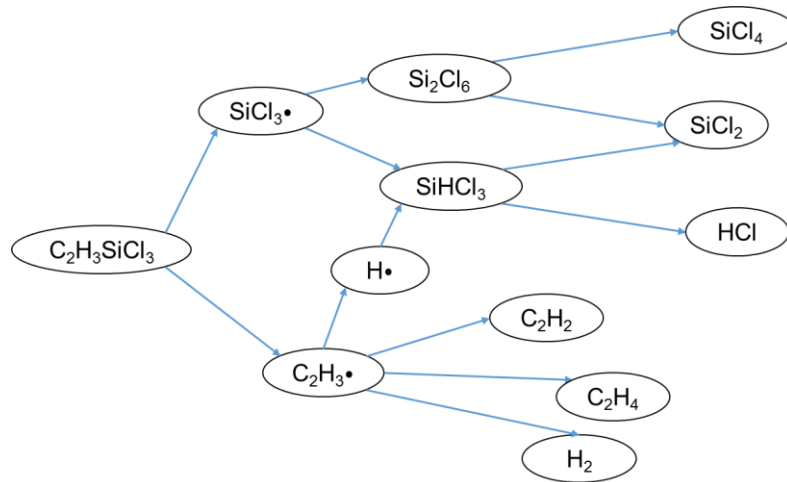


Figure 46.5 : Schéma réactionnel de la phase homogène à partir de VTS/H<sub>2</sub> pour T ∈ [900 ; 1100] °C.

### • Comparaison modélisation - expérience

Les résultats obtenus en A.4.iii. sont cohérents avec ceux présentés au chapitre 3 issus de mesures par IRTF (Tableau 8.5). Les produits formés en zone chaude à T ∈ [750 ; 1150] °C sont principalement C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et SiCl<sub>2</sub>. La présence de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est également supposée, ici, être liée au dépôt riche en carbone observé en régime RCC1 et aux plus hautes températures explorées en régime RCC2 + RTM. Toutefois, il a été montré au chapitre 3 qu'il existe un domaine de température où un dépôt de SiC pur est formé en régime RCC2 et RCC2<sub>bis</sub>. L'obtention de ce solide peut être liée à la présence de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> formé en zone chaude d'après la Figure 46.5. En effet, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> présente un coefficient de collage plus faible que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et peut contribuer à une diminution de l'excès de carbone. Le rôle des espèces chlorosiliciées sur la composition chimique du solide semble plus difficile à appréhender. En effet, il a été vu dans le cas du système VTS/Ar qu'en dépit d'une concentration élevée en SiCl<sub>2</sub>, cette espèce semblait être peu active dans le dépôt de silicium en présence de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. De même, SiHCl<sub>3</sub>, dont la concentration est élevée dans les conditions du régime RCC1, semble également avoir une réactivité limitée en phase hétérogène en présence de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Il est de plus probable que la phase chlorosiliciée et hydrocarbonée formée à partir de VTS/H<sub>2</sub> soit différente de celle issue des calculs OD présentés en Figure 13.5, du fait de la non-prise en compte de la réaction entre le VTS et H<sub>2</sub>, responsable en grande partie de la consommation du précurseur.

	IRTF	Calculs OD	Equilibre Thermo.
T ∈ [900 ; 1100] °C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ; SiHCl <sub>3</sub> ; HCl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; SiHCl <sub>3</sub> ; SiCl <sub>4</sub> ; SiCl <sub>2</sub> ; HCl	CH <sub>4</sub> ; SiCl <sub>4</sub> ; SiHCl <sub>3</sub> ; SiCl <sub>2</sub> ; HCl
T ∈ [1100 ; 1200] °C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; SiCl <sub>4</sub> ; HCl	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; SiCl <sub>2</sub> ; HCl	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; SiCl <sub>2</sub> ; HCl

Tableau 8.5 : Espèces majoritaires observées à partir de VTS/H<sub>2</sub> par IRTF, par calculs OD et par prédiction de l'équilibre thermodynamique.

### • Modèle chimique proposé

Les résultats de modélisation obtenus permettent de compléter le modèle proposé au chapitre 3 concernant la transition RCC1/RCC2.

En régime RCC1, les concentrations en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et SiHCl<sub>3</sub> sont environ 5 à 10 fois supérieures à celle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et SiCl<sub>2</sub>. Cependant, les coefficients de collage associés à ces espèces sont plus faibles (S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 0,0016 [31,32] et S<sub>SiHCl<sub>3</sub></sub> = 0,0017 à 1000 °C [33]). Ainsi, il est probable que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, malgré sa faible pression partielle, participe au dépôt de carbone libre observé en RCC1 avec VTS/H<sub>2</sub> aux basses

températures et qu'il inhibe l'adsorption des espèces chlorosiliciées.  $C_2H_4$  est quant à lui susceptible de contribuer à un dépôt de carbone de nature différente, par un autre mécanisme d'adsorption que celui de  $C_2H_2$  [34]. La texture de ce carbone libre serait alors plus désorganisée, plus riche en couches de carbone en surface hybridés  $sp^3$ , et donc plus apte à l'adsorption des espèces chlorosiliciées. La littérature établit en effet le lien existant entre la microtexture de pyrocarbone (PyC) par CVD et la nature des précurseurs effectifs de dépôt [35–37].

Ce modèle reste évidemment hypothétique et nécessiterait d'être validé par des calculs DFT d'adsorption des espèces supposées précurseurs effectifs du dépôt sur des surfaces de nature chimique différente.

Un autre modèle peut également être envisagé pour expliquer la transition RCC1/RCC2 en considérant une réaction d'adsorption de VTS à basse température. Le vinyltrichlorosilane pourrait être susceptible de s'adsorber sur le substrat dans une configuration géométrique similaire à celle mise en évidence pour  $C_2H_2$  dans l'article de Sukkaew [34]. La désorption du fragment  $SiCl_3\cdot$  conduirait alors à un dépôt riche en carbone. La proportion de VTS adsorbé étant faible, la modification du rapport S/V pourrait ne pas changer significativement la concentration de précurseur n'ayant pas réagi. La formation de  $SiCl_2$  et de  $C_2H_4$  en phase homogène à plus haute température, permettrait alors de former SiC. Enfin, la grande quantité de  $C_2H_2$  formée en régime RCC2 + RTM serait responsable de l'excès de carbone observé aux plus hautes températures.

## 2. Infiltration à partir de VTS

### i. Infiltration à 950 °C

- **Ruptures de pente des profils d'infiltration**

Les essais d'infiltration à partir de VTS/ $H_2$  montrent des ruptures de pente sur les courbes de  $R = f(z)$ . Elles ont déjà été mises en évidence dans de précédents travaux de CVI et semblent être d'origine chimique. Ainsi pour la CVI du pyrocarbone, Reuge estime qu'elles peuvent provenir d'une inhibition de la cinétique de dépôt de PyC par l'hydrogène dont la concentration augmente le long du canal, ou bien d'un ordre apparent de la vitesse de dépôt supérieur à 1, ou enfin de la présence de deux espèces réactives en phase hétérogène présentant des coefficients de collage différents [38]. Cette dernière hypothèse est reprise par Shima et al. [39] pour expliquer les profils qu'ils obtiennent lors de la CVI à partir de MTS.

Ainsi, lors de l'essai d'infiltration à 950 °C, une rupture de pente apparaît à  $z = 0,6$  mm, liée à un changement de composition chimique du solide, d'un dépôt riche en carbone à un dépôt constitué de carbure de silicium pur. Un second changement est observé par la suite lié cette fois à une modification de la texturation des grains de SiC dans le dépôt, de  $\langle 111 \rangle$  à  $\langle 220 \rangle$  à mesure que la profondeur dans le canal augmente.

- **Changements de composition chimique**

Les transitions de composition chimique observées peuvent être liées à des changements de précurseurs effectifs de dépôt. Sur les premiers millimètres du canal, le dépôt de carbone est attribué à la présence de  $C_2H_2$ . L'augmentation du temps de séjour permet alors d'accroître la concentration de  $C_2H_4$  (Figure 15.5), susceptible de s'adsorber en plus grande quantité et de désorganiser la structure du dépôt riche en carbone formé à partir de  $C_2H_2$ . Lorsque le désordre structural du carbone est trop important, l'adsorption de  $SiCl_2$  devient alors plus favorable et permet le dépôt de SiC.

Une autre hypothèse peut être émise en considérant un fort appauvrissement de la concentration en acétylène le long des premiers millimètres du canal, où il participe au dépôt de carbone. Ainsi, une grande partie de  $C_2H_2$  présent en phase homogène est supposée être consommée par les

réactions hétérogènes. À l'inverse, les concentrations de  $C_2H_4$  et de  $SiCl_2$  augmentent le long du pore par augmentation du temps de séjour et contribuent alors au dépôt de SiC. Cette hypothèse est similaire à celle proposée par Wang et al. pour expliquer la transition entre un dépôt riche en carbone et un dépôt riche en silicium entre l'entrée et la sortie de leur réacteur à 750 °C, lors de l'utilisation d'un mélange  $SiH_2Cl_2/C_2H_2/H_2$  [40].

- **Changement de texture <220> / <111>**

Il est envisageable que le changement de texture observé soit lié à une modification de la sursaturation en précurseurs dans le pore. En effet, ce paramètre est supposé diminuer à mesure que le temps de séjour augmente et donc en profondeur dans le canal. Comme vu au chapitre 4, l'application du modèle de Pangarov dans ces conditions permet d'expliquer un changement de la texturation de la direction <220> à la direction <111> par une plus grande mobilité des adatoms [41].

D'autre part, les travaux de Kim et al, Oh et al. et de Kuo et al. ont montré que la texture <220> est généralement observée lors de l'utilisation de faibles pressions partielles d'hydrogène. L'augmentation de la dilution par  $H_2$  est quant à elle, généralement associée à une texturation selon la direction <111> [42–44]. La désorption de  $H\bullet$  par les réactions hétérogènes ainsi que l'appauvrissement des réactifs le long du pore peut contribuer à une pression partielle en  $H_2$  plus importante lorsque la profondeur augmente et ainsi favoriser l'orientation <111> des grains de SiC dans le dépôt.

## ii. Rôle de la température et de la pression

Pour le système VTS/ $H_2$ , comme pour les essais d'infiltration avec le méthylsilane, il a été constaté une amélioration de l'aptitude à l'infiltration du dépôt lors de la réduction de la température. Ce résultat est lié à une diminution de la cinétique de dépôt ( $k_{het}$ ) conduisant en un module de Thiele faible.

À vitesse de dépôt comparable, une nette amélioration de l'infiltration de SiC dans les pores a été constatée lors de l'utilisation à la fois d'une pression plus élevée et d'une température plus faible. Ce résultat ne peut pas être expliqué par un simple calcul du module de Thiele. En effet, l'élévation de pression conduit généralement à des coefficients de diffusion plus faibles (sauf dans le cas d'une diffusion en régime de Knudsen, ce qui n'est pas le cas ici<sup>1</sup>) et ainsi à un module de Thiele plus grand, moins propice à l'infiltration.

L'origine de l'amélioration de l'infiltration dans les conditions décrites ci-dessus semble davantage liée à un changement de composition de la phase homogène, dû notamment à des temps de séjour plus longs à haute pression. Ainsi la Figure 15.5 met en évidence une augmentation de la concentration en HCl avec le temps de séjour, confirmée notamment par IRTF au chapitre 3 en partie B.3.. Cette espèce peut également être produite par désorption à partir des réactions hétérogènes ayant lieu dans le canal [27]. HCl est responsable d'une inhibition de la vitesse de dépôt de SiC en s'adsorbant sur les atomes de silicium en surface et peut donc contribuer à un moindre appauvrissement en réactif dans le pore et une diffusion des réactifs plus à cœur.

---

<sup>1</sup> Le libre parcours moyen de VTS à 2 kPa et 1000 °C est estimé être supérieur à 10 nm (< 150  $\mu$ m : taille du pore) par application de la formule suivante :

$$\lambda = \frac{k_B T}{2\sqrt{\pi} \times P\sigma^2}$$

$\sigma$  représente le diamètre moyen de la molécule considérée.



En termes de microstructure, les essais d'infiltration montrent un grossissement des grains de SiC le long du pore. Ce résultat est lié à une plus faible sursaturation à cœur de canal, plus favorable à des phénomènes de croissance des grains, qu'à la nucléation de nouveaux germes [45].

### 3. Décomposition du méthylsilane

La constante de vitesse expérimentale associée à la **Réaction 10.5** impose une forte adsorption du méthylsilane lors des calculs 0D. Les produits minoritaires formés sont alors  $\text{CH}_3\text{SiH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\bullet$ ,  $\text{SiH}_a$  et  $\text{Si}_a$  ( $a < 3$ ). Le radical méthyl est généralement considéré comme étant un précurseur de dépôt de carbone tandis que  $\text{Si}_a$  et  $\text{SiH}_a$  sont susceptibles d'être à l'origine du dépôt de silicium en CVD [46–48].

Ici, la concentration de  $\text{CH}_3\bullet$  rapportée à celle de SiC injecté à partir du MS est trop faible à  $T > 1100$  °C ( $x_{\text{CH}_3\bullet} < 1 \times 10^{-3} \%_{\text{mol}}$ ) pour que cette espèce puisse être considérée comme responsable de l'excès de carbone à ces températures. De même, à  $T < 900$  °C, les fractions molaires  $x_{\text{Si}_a}$  et  $x_{\text{SiH}_a}$  ( $a < 3$ ) sont inférieures à  $1 \times 10^{-3} \%_{\text{mol}}$ .  $\text{SiH}_a$  et  $\text{Si}_a$  ( $a < 3$ ) ne peuvent donc pas être à l'origine du co-dépôt de silicium libre à ces températures. Ceci laisse donc supposer que l'origine de ces écarts à la stœchiométrie est davantage liée à  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  et à sa façon de s'adsorber.

Ce dernier est en effet susceptible de s'adsorber différemment en fonction de la température. Aux faibles températures, il est supposé s'adsorber principalement à partir de l'atome de silicium, favorisant ainsi la désorption du carbone sous forme de  $\text{CH}_4$  ou  $\text{CH}_3\bullet$ . Cette hypothèse est similaire à celle émise au chapitre 4 pour expliquer les changements de texture du dépôt de SiC formé en fonction de la température.

Qu et al. ont étudié par des calculs ab initio en B3LYP, trois voies d'adsorption du méthylsilane via de la dissociation d'une liaison. Ces mécanismes sont donnés en Figure 47.5 [49].

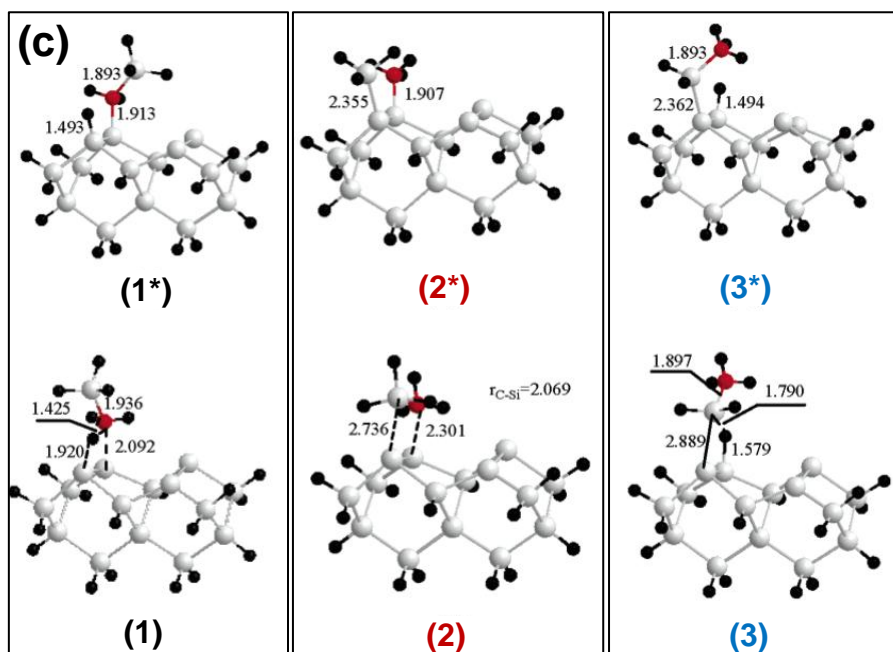
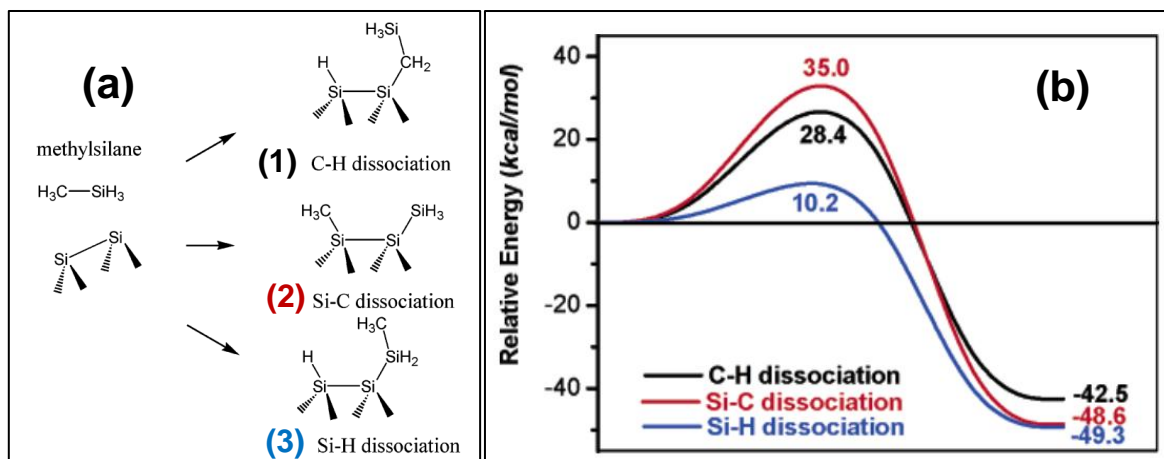


Figure 47.5 : Issue de [49]. (a) : Voies d'adsorption du méthylsilane sur une surface Si(100)-2 x 1 proposés par Qu et al. pour l'étape initiale et (b) : Diagramme énergétique associé aux différentes voies présentées en (a) en considérant une surface modélisée par un cluster  $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$  et (c) : Structures des états de transition (\*) et du produit formé lors de l'étape d'adsorption à partir des trois voies présentées en (a) [49].

Ces travaux montrent que le méthylsilane s'adsorbe préférentiellement par dissociation de la liaison Si-H. Les auteurs calculent de plus les énergies associées aux désorptions de  $\text{CH}_2$  et  $\text{SiH}_2$  à partir des structures respectives  $[\text{Si}]_b\text{-SiH}_2\text{CH}_3$  et  $[\text{Si}]_b\text{-CH}_2\text{SiH}_3$ , où  $[\text{Si}]_b$  désigne un atome de silicium lié au cluster formant la surface de dépôt. Parmi ces deux cas, la désorption de  $\text{SiH}_2$  est celle qui semble être la plus favorable énergétiquement. En fonction de la surface de dépôt, ces résultats sont susceptibles d'être modifiés. Il est envisageable alors qu'à hautes températures, l'adsorption du méthylsilane soit privilégiée selon une dissociation de la liaison C-H. À la suite de cette réaction,  $\text{SiH}_2$  peut être désorbé générant ainsi un solide composé d'un excès de carbone.

Shinohara et al. ont quant à eux observé un dépôt de carbone amorphe à partir de composés  $(\text{CH}_3)_x\text{SiH}_x$ . Suivant l'adsorption du méthylsilane, ils supposent que le radical méthyl est désorbé et susceptible de contribuer à l'incorporation de couches de carbone dans le dépôt [50]. Ainsi, à basse température, la désorption de  $\text{CH}_3\cdot$  en zone chaude peut limiter la teneur en carbone du dépôt. À plus hautes températures, il est probable que  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  soit adsorbé sur les parois du réacteur en amont de la zone chaude et qu'il soit responsable d'une désorption importante de

$\text{CH}_3\bullet$ , susceptible de diffuser en zone chaude et de réagir pour contribuer à l'excès de carbone observé.

#### 4. Infiltration à partir de MS

##### i. Comparaison à la littérature

Comme pour VTS/ $\text{H}_2$ , les essais réalisés avec le méthylsilane mettent en évidence des ruptures de pente sur les profils d'infiltration, qui pourraient être liées à des changements de précurseurs effectifs de dépôt. Ohshita et al. estiment ainsi que le dépôt formé en surface de pore et sur les premiers millimètres des macropores des substrats qu'ils utilisent, provient de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{SiH}$  dont le coefficient de collage est supposé égal à 1. L'augmentation de la profondeur dans le canal fait alors chuter fortement la vitesse de dépôt par appauvrissement de la concentration en  $\text{CH}_3\text{SiH}$ , produit en plus faibles quantités. Le précurseur effectif principal de dépôt devient alors  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ , qui présente un coefficient de collage plus faible. Cette espèce peut alors diffuser plus facilement dans le pore avant de réagir avec le substrat, contribuant ainsi à une vitesse de dépôt à peu près constante le long du macropore [1]. De même, Hong et al. ont observé des profils d'infiltration au sein de macropores similaires à ceux de Ohshita et al. et ceux présentés en B.3.ii.(a), à partir d'un mélange  $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ . Les auteurs les expliquent par une forte réactivité en phase hétérogène de  $\text{SiH}_2$ , rapidement appauvri à cœur de canal et remplacé par  $\text{Si}_2\text{H}_6$  en tant que précurseur effectif de silicium [51].

Des profils d'infiltration similaires à ceux de ces deux équipes peuvent être obtenus avec le méthylsilane en se plaçant dans des conditions de forts débits de précurseurs (condition K), qui mettent également en évidence une forte diminution de la vitesse de dépôt à l'entrée du canal. Toutefois, contrairement à ce qui est proposé par Ohshita et al.,  $\text{CH}_3\text{SiH}$  n'est pas supposé ici être à l'origine du dépôt formé en entrée de canal. En effet, d'après les résultats de modélisation en Figure 18.5, cette espèce présente une concentration inférieure à 10%<sub>mol</sub> de la teneur en  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  adsorbé. Son appauvrissement en entrée de canal ne semble donc pas pouvoir être corrélé entièrement à la forte diminution de la vitesse de dépôt observée dans les macropores.

Un changement de réactivité hétérogène du méthylsilane dans le pore par augmentation du temps de séjour peut être à l'origine de ce changement de pente. Cela peut concerner l'étape d'adsorption ou celle de réarrangement de la molécule adsorbée pour former SiC et libérer l'hydrogène.

##### ii. Formation de whiskers en CVI

Les whiskers de SiC présentés en Figure 34.5 et en Figure 37.5 semblent être caractéristiques des dépôts réalisés à partir de MS/ $\text{H}_2$ . Ces derniers n'ont pas été observés avec le système VTS/ $\text{H}_2$ . Laduye présente toutefois un essai d'infiltration avec  $\text{SiHCl}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$  pour laquelle ces mêmes microstructures se développent, mais il ne note pas leur présence lors de l'utilisation de  $\text{SiHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$  ou MTS/ $\text{H}_2$ . Il explique leur formation par la présence d'impuretés métalliques en surface de substrat susceptibles de catalyser la croissance de SiC [8].

Dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire, nous avons tenté d'éliminer ces impuretés soit en effectuant un traitement thermique à 1600 °C sous vide avant de placer les substrats dans le réacteur de CVI, soit en faisant plonger les substrats dans un bain d'acide chlorhydrique pendant 1h. Malgré ces précautions, la formation de whiskers de SiC semble toujours avoir lieu. Même des wafers de silicium nettoyés à l'éthanol avant CVI et placés en vis-à-vis de la rainure (formant le canal d'infiltration) dans le substrat de graphite se couvrent de whiskers.

La formation de ces filaments semble être liée au procédé VLS (Vapor Liquid Solid) qui entre en compétition avec la CVD. Cette technique s'appuie sur une croissance de SiC catalysée par la

formation d'une gouttelette de liquide d'un alliage silicium et d'une impureté métallique. Un hydrocarbure gazeux est facilement dissout dans le liquide et diffuse jusqu'à l'interface solide-liquide à la base de la goutte avant de cristalliser en SiC monocristallin (Figure 48.5) [52,53].

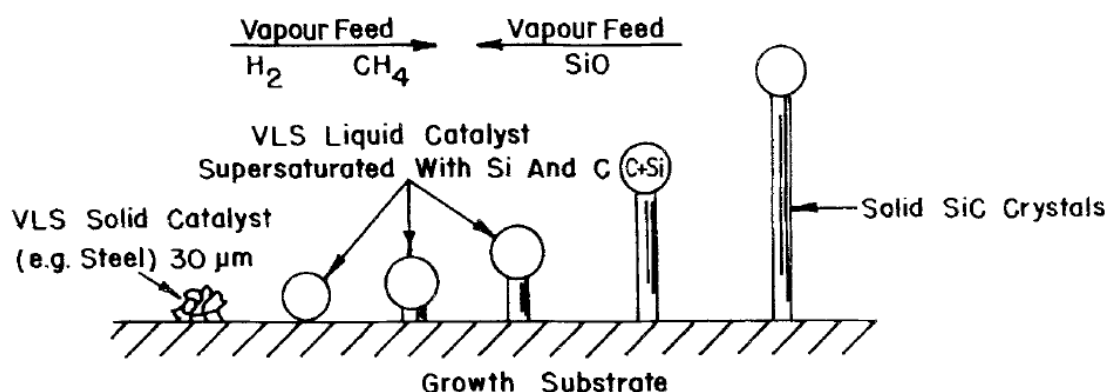


Figure 48.5 : Issue de [52]. Représentation schématique du procédé VLS lors de la croissance de whiskers de SiC [52].

Cette croissance catalysée est facilitée en condition de faible sursaturation, proche de l'équilibre thermodynamique. Elle est généralement effectuée à des températures relativement faibles, comparativement à la CVD et à partir de précurseurs similaires. Dans les conditions généralement employées pendant le procédé VLS, ces précurseurs présentent une réactivité en phase hétérogène limitée en vue d'éviter leur adsorption et la formation d'un dépôt parasite par CVD, et favoriser ainsi une croissance par VLS. Pour le méthylsilane, il est probable que la croissance ait lieu à partir de CH<sub>4</sub> ( $s_{CH_4} = 5 \times 10^{-5}$  [31,54]) généré par les réactions hétérogènes et s'accumulant à cœur du pore. Le silicium, quant à lui, peut être issu de composés SiH<sub>x</sub> et Si<sub>x</sub> formés en phase homogène aux forts temps de séjour.

Des expériences de VLS à partir de MS ont déjà été réalisées à 600 °C sous une pression inférieure à 10 Pa, sous un débit de 10 sccm de MS en présence de SiH<sub>4</sub> [55].

### iii. Rôle du gaz diluant

La partie B.3.ii.(b) montre une forte amélioration de l'infiltration lors de l'utilisation du dihydrogène à la place de l'argon. Cependant, le chapitre 4 a montré que la nature du gaz diluant utilisé influence très peu la vitesse de dépôt et la décomposition du précurseur. Ce résultat est validé par la modélisation, qui a montré une faible différence entre les espèces formées avec H<sub>2</sub> ou Ar. Il semble alors que le rôle du gaz diluant sur l'infiltration ne soit pas d'origine chimique mais davantage lié à un phénomène physique, tel que la diffusion. Pour rendre compte de l'effet de la dilution, on peut analyser le module de Thiele, dont la formule est donnée en B.1. Le coefficient de diffusion intervenant dans la formule est susceptible de varier significativement pour les essais réalisés sur pores modèles entre les systèmes MS/Ar ou MS/H<sub>2</sub>, toute autre condition étant par ailleurs fixées. Le coefficient de diffusion de Fick pour les deux mélanges a alors été calculé selon l'équation suivante :

$$D_{A/B} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k_B^3 \times N_A}{\pi^2}} \times \frac{\sqrt{T^3 \times \left(\frac{1}{2M_A} + \frac{1}{2M_B}\right)}}{P \times \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2} \quad \text{Equation 3.5}$$

Où  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$  sont les diamètres de collision respectifs des molécules A et B, calculés à partir de l'équation 4.5.

$$\sigma_A = \left( \frac{3 \times M_A}{4\pi \times N_A \times \rho_A} \right)^3 \quad \text{Equation 4.5}$$

Les valeurs des coefficients de diffusion calculés à 850 °C sous une pression totale de 0,5 kPa pour MS/H<sub>2</sub> et MS/Ar sont données en Tableau 9.5.

Système	D <sub>A/B</sub> [m <sup>2</sup> .s-1]
MS/Ar	4,8x10 <sup>-6</sup>
MS/H <sub>2</sub>	3,3x10 <sup>-5</sup>

Tableau 9.5 : Valeurs des coefficients de diffusion de Fick des mélanges MS/Ar et MS/H<sub>2</sub> à P = 0,5 kPa et T = 850 °C.

Le dihydrogène, de par sa faible taille moléculaire, contribue à un coefficient de diffusion supérieur d'un facteur 10 à celui de l'argon, plus volumineux. Ainsi, H<sub>2</sub> peut contribuer à une infiltration bien meilleure que l'argon.

Dans le cas d'une infiltration avec MS/Ar, la formation de H<sub>2</sub> le long du pore, dans la phase gazeuse à mesure que le temps de séjour augmente (Figure 19.5) et par les réactions hétérogènes, peut de même permettre de réduire la pente des profils d'infiltration en favorisant davantage la diffusion du précurseur. Ainsi, en utilisant de fortes pressions partielles en précurseur, la concentration de H<sub>2</sub> formé peut augmenter et favoriser une meilleure homogénéisation du dépôt dans le substrat. Cette hypothèse expliquerait en partie la très bonne infiltration de SiC dans la condition K en Figure 38.5.

Il ne s'agit toutefois pas de la seule raison. En effet, la teneur en H<sub>2</sub> formé par les réactions homogènes est au moins dix fois inférieure à celle injectée lors des expériences réalisées avec MS/H<sub>2</sub> comme mélange initial. On peut donc supposer que l'utilisation de fortes concentrations en méthylsilane joue également un rôle significatif sur l'amélioration de l'aptitude à l'infiltration, en augmentant l'apport en gaz réactif dans le pore et en limitant ainsi son appauvrissement.

Pour le VTS, le rôle du gaz diluant n'a pas été considéré sur l'infiltration. Toutefois, pour ce précurseur, il a été vu à partir de la modélisation présentée en Figure 11.5 et Figure 13.5, et des résultats expérimentaux présentés en chapitre 3, que la chimie en phase homogène était largement différente lors de la présence ou non d'hydrogène dans le mélange gazeux initial. Le rôle du gaz diluant sur l'infiltration n'est donc pas seulement dépendant du coefficient de diffusion mais aussi des réactions en phase homogènes.

## 5. Comparaison des systèmes MS/Ar et VTS/H<sub>2</sub> en CVI

Le profil d'infiltration ayant le gradient d'épaisseur le plus faible le long du canal à partir de MS correspond à la condition d'élaboration K. Pour le VTS, la condition A est la plus favorable, mais elle conduit à un changement de la composition chimique le long du pore (d'un dépôt riche en carbone sp<sup>2</sup> à un dépôt de SiC pur). La condition E paraît alors plus adaptée, en combinant un gradient d'épaisseur faible et une bonne homogénéité de la composition chimique.

Entre la condition K et la condition E, la première employant le méthylsilane est celle qui permet d'obtenir la meilleure infiltration, avec une diminution de la vitesse de dépôt à z = 10 mm de seulement 68% par rapport à la vitesse mesurée en surface de substrat, contre 95% pour la condition E avec le VTS.

Un raisonnement sur le module de Thiele ne permet pas d'expliquer ce résultat. En effet,  $\Gamma = 0,011$  pour la condition E (VTS/H<sub>2</sub>) et  $\Gamma = 0,041$  (MS/Ar) pour la condition K. Ces valeurs suggèrent en effet que l'infiltration à partir de VTS/H<sub>2</sub> est plus aisée que celle avec MS/Ar, ce qui n'est pas

observé expérimentalement. La plus forte aptitude à l'infiltration du méthylsilane semble avoir une autre origine qu'une simple considération de la vitesse de dépôt vis-à-vis de la diffusion.

Il a été vu au chapitre 4 que l'étape limitant la vitesse de dépôt pour ce précurseur serait le réarrangement des atomes de Si et C et l'élimination de l'hydrogène de la molécule de MS, à la suite de sa chimisorption, pour former SiC en surface (**Réaction 11.5**) [56].



Ces deux étapes en série d'adsorption du MS puis du réarrangement en surface expliquent notamment la différence de valeur d'énergie d'activation mesurée pour la vitesse de dépôt (liée à la seconde étape) et pour la consommation du précurseur en phase hétérogène (liée à la première étape) selon la **Réaction 10.5**.

On peut supposer que l'adsorption sur un site déjà occupé par une molécule de MS n'est pas possible tant que cette dernière n'est pas transformée en SiC. Le MS peut donc diffuser plus profondément dans le canal avant de réagir sur un site d'adsorption disponible.

Pour le VTS, l'étape de transformation des précurseurs effectifs de silicium et carbone ( $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) en SiC, après leur adsorption, est probablement plus rapide. Ceci explique notamment la présence d'une plus faible proportion d'hydrogène dans la structure du dépôt ex-VTS que dans celle du solide ex-MS. Il est donc probable que l'étape limitante dans le cas du VTS soit alors l'adsorption qui dépend notamment de la pression partielle des précurseurs effectifs et de leur coefficient de collage.

Pour des coefficients de collage et des pressions partielles égales, le MS est donc plus à même de diffuser dans la porosité que les précurseurs effectifs de dépôt formés à partir de VTS/ $\text{H}_2$ , contribuant ainsi à une meilleure homogénéité de l'infiltration.

## Conclusions

Contrairement au VTS, le méthylsilane se décompose en très grande proportion en phase hétérogène. Il agit directement comme précurseur effectif de SiC, alors que dans le cas du vinyltrichlorosilane, le dépôt est formé à partir de  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ , issus de réaction en phase homogène.

Ainsi, par son ratio C/Si égal à 1 et son aptitude à s'adsorber facilement, le MS semble particulièrement apte à faire croître SiC pur. Toutefois, des écarts à la stœchiométrie sont observés expérimentalement. Ces derniers peuvent provenir d'un mécanisme hétérogène facilitant la désorption de carbone à basse température sous forme de radicaux méthyl. Ces derniers sont rapidement convertis en méthane, stable à basse température, ce qui conduit alors à un rapport  $(\text{C}/\text{Si})_{\text{at}}$  du solide inférieur à un. À plus haute température, ces radicaux peuvent être plus facilement adsorbés en phase hétérogène et contribuer à un excès de carbone en zone chaude. Un changement de mécanisme d'adsorption du MS peut également conduire à la désorption d'espèces  $\text{SiH}_x$ , diminuant la teneur en silicium du solide.

Pour le VTS, la décomposition du précurseur intervient principalement par l'intermédiaire de réactions en phase homogène, conduisant à la formation d'espèces hydrocarbonées et chlorosiliciées qui sont alors susceptibles d'être adsorbées. La réactivité en phase hétérogène des espèces contenant du silicium et de celles contenant du carbone est alors indépendante, ce qui peut conduire à de forts écarts à la stœchiométrie. Ainsi la formation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  conduit en un excès de carbone important à basse température, lié au fort coefficient de collage de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et à une hybridation du carbone déposé moins propice à l'adsorption de  $\text{SiCl}_2$ , le précurseur effectif de

silicium formé à partir de VTS. L'augmentation de la température ou du temps de séjour permet toutefois d'augmenter la concentration en  $C_2H_4$  formé. L'adsorption de cette espèce peut modifier la microstructure du carbone, initialement généré à partir de  $C_2H_2$ , et favoriser ainsi le collage de  $SiCl_2$  pour former SiC pur.

Ces chimies distinctes lors de la CVD à partir du MS ou du VTS conduisent à des résultats d'infiltration différents.

Pour le MS, l'augmentation du temps de séjour en CVI semble induire des changements dans l'adsorption de la molécule, pouvant conduire à un gradient d'infiltration élevé en entrée de pore. Toutefois, une bonne homogénéité du dépôt peut être observée lorsque  $z > 0,3$  mm. Ce comportement est particulièrement mis en évidence lors de l'augmentation de pression partielle et du débit de précurseur injecté. Ces deux paramètres favorisent l'apport de matière, sans pour autant modifier considérablement la chimie en phases homogène et hétérogène au sein du pore. De même, l'utilisation du dihydrogène permet d'améliorer la diffusion du réactif.

L'infiltration du VTS, quant à elle, est plus dépendante de l'évolution de la phase gazeuse le long du pore et peut conduire à un fort gradient de vitesse de dépôt et de composition chimique dans la profondeur du substrat poreux. Ainsi, un essai d'infiltration à une condition où le VTS est peu décomposé ( $T = 950$  °C à 2 kPa) conduit à la formation d'un dépôt riche en carbone. SiC peut toutefois être formé au sein du substrat poreux. Sa formation semble liée à un appauvrissement en  $C_2H_2$  en entrée de canal et à l'augmentation de la concentration de  $C_2H_4$  avec le temps de séjour. L'utilisation d'une pression totale élevée peut de plus permettre de former une plus grande quantité de chlore dans le pore, inhibant la cinétique hétérogène au profit de la diffusion des précurseurs effectifs de dépôt.

Pour les deux précurseurs, les profils d'infiltration issus des conditions les plus propices à l'infiltration sont données en Figure 49.5 et comparés à ceux obtenus avec le méthyltrichlorosilane pour  $(H_2/MTS)_{ini} = 3$ ,  $Q_{tot} = 164$  sccm,  $P = 2$  kPa,  $T = 970$  °C et le mélange  $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$  pour  $(SiHCl_3/C_3H_8)_{ini} = 1$ ,  $(H_2/SiHCl_3)_{ini} = 10$ ,  $Q_{tot} = 240$  sccm,  $P = 2$  kPa et  $T = 970$  °C [8].

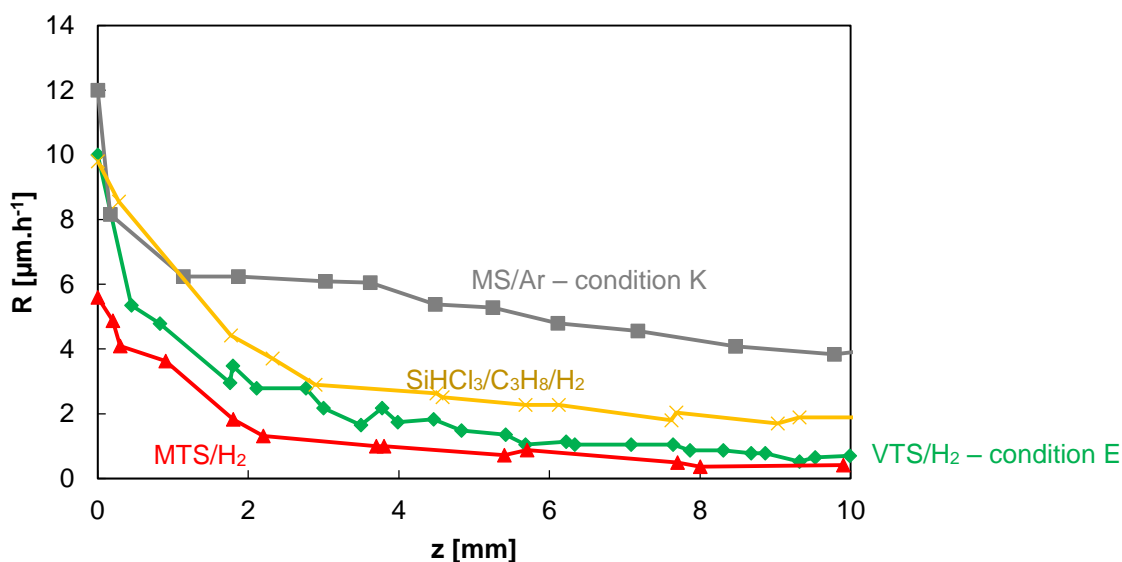


Figure 49.5 : Profils d'infiltration obtenus dans les conditions optimales obtenues en CVI à partir de  $CH_3SiCl_3/H_2$ ,  $SiHCl_3/C_3H_8/H_2$ ,  $C_2H_3SiCl_3/H_2$  et  $CH_3SiH_3/H_2$ .

On constate que l'utilisation de VTS ou de MS permet une nette augmentation de la vitesse de dépôt à cœur de pore vis-à-vis de celle obtenue avec le MTS. VTS/H<sub>2</sub> conduit toutefois à une homogénéité de vitesse inférieure à celle obtenue avec SiHCl<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/H<sub>2</sub>.

La meilleure condition est très nettement celle utilisant MS/Ar. Après adsorption, le méthylsilane subit un réarrangement moléculaire plus lent que celui des précurseurs effectifs formés à partir des autres systèmes chimiques, comparés en Figure 49.5. L'emploi de MS en CVI nécessite toutefois l'utilisation d'une pression totale faible et conduit en contre partie à un excès de silicium libre à hauteur d'environ 5%<sub>at</sub> en surface (chapitre 4) et probablement également au sein du pore. L'utilisation de VTS permet de limiter l'écart à la stœchiométrie puisqu'il conduit à un dépôt de SiC pur en régime RCC2, à des pressions plus élevées et donc plus facilement accessibles avec un réacteur industriel.



## Références

- [1] Y. Ohshita, Reactants in SiC chemical vapor deposition using CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> as a source gas, *Journal of Crystal Growth*. 147 (1995) 111–116. doi:10.1016/0022-0248(94)00656-3.
- [2] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, The Chemkin Thermodynamic Data Base, Sandia National Labs., Livermore, CA (USA), 1990. <https://www.osti.gov/biblio/7073290-chemkin-thermodynamic-data-base> (accessed August 22, 2018).
- [3] M.D. Allendorf, C.F. Melius, Theoretical study of thermochemistry of molecules in the silicon-carbon-chlorine-hydrogen system, *The Journal of Physical Chemistry*. 97 (1993) 720–728. doi:10.1021/j100105a031.
- [4] J.D. Desain, T.J. Curtiss, The Predicted Heat of Formation of Several Si-Cl-O-H and Ti-Cl-O-H Species, 2006.
- [5] J.R. Durig, K.L. Hellams, Low-Frequency Vibrations of Some Organotrichlorosilanes, *Applied Spectroscopy*. 22 (1968) 153–160. doi:10.1366/000370268774383543.
- [6] M.J. van Dalen, P.J. van den Berg, Thermodynamics of silicon compounds II. Ethyl- and phenylchlorosilanes, *Journal of Organometallic Chemistry*. 24 (1970) 277–283. doi:10.1016/S0022-328X(00)80265-X.
- [7] S. de Persis, Cinétique chimique en phase homogène appliquée au dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse : évaluation des données, interprétation et réduction des systèmes complexes, Perpignan, 2001. <http://www.theses.fr/2001PERP0441> (accessed December 12, 2017).
- [8] G. Laduye, CVD du carbure de silicium à partir du système SiH<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>/C<sub>y</sub>H<sub>z</sub>/H<sub>2</sub> : étude expérimentale et modélisation, phdthesis, Université de Bordeaux, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01477657/document> (accessed December 12, 2017).
- [9] N.S. Shuman, A.P. Spencer, T. Baer, Experimental Thermochemistry of SiCl<sub>3</sub>R (R = Cl, H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, SiCl<sub>3</sub>), SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, and SiCl<sub>3</sub><sup>•</sup>, *The Journal of Physical Chemistry A*. 113 (2009) 9458–9466. doi:10.1021/jp9054186.
- [10] Y.G. and, M.S. Gordon\*, F. Battaglia, R.O. Fox, Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 2. Reaction Paths and Transition States, (2007). doi:10.1021/jp065455a.
- [11] Y. Ge, M.S. Gordon, F. Battaglia, R.O. Fox, Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 3. Reaction Rate Constant Calculations, (2010). doi:10.1021/jp911673h.
- [12] M.D. Allendorf, T.H. Osterheld, C.F. Melius, The Decomposition of Methyltrichlorosilane: Studies in A High-Temperature Flow Reactor, *MRS Online Proceedings Library Archive*. 334 (1993). doi:10.1557/PROC-334-105.
- [13] X. Wang, K. Su, J. Deng, Y. Liu, Y. Wang, Q. Zeng, L. Cheng, L. Zhang, Initial decomposition of methyltrichlorosilane in the chemical vapor deposition of silicon-carbide, *Computational and Theoretical Chemistry*. 967 (2011) 265–272. doi:10.1016/j.comptc.2011.04.028.
- [14] S.H. Mousavipour, V. Saheb, S. Ramezani, Kinetics and Mechanism of Pyrolysis of Methyltrichlorosilane, *J. Phys. Chem. A*. 108 (2004) 1946–1952. doi:10.1021/jp0306592.
- [15] N.J. Burgess, T.J. Lewis, Kinetics of the reduction of methyltrichlorosilane by hydrogen, *Chemistry and Industry*. (1974).
- [16] C. Eaborn, J.M. Simmie, I.M.T. Davidson, The thermolysis of ethyltrichlorosilane and ethyltrimethylsilane, *Journal of Organometallic Chemistry*. 47 (1973) 45–51. doi:10.1016/S0022-328X(00)92838-9.
- [17] A.D. Johnson, J. Perrin, J.A. Mucha, D.E. Ibbotson, Kinetics of silicon carbide CVD: surface decomposition of silacyclobutane and methylsilane, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12937–12948. doi:10.1021/j100151a049.
- [18] M.S. Gordon, T.N. Truong, Potential primary pyrolysis processes of methylsilane, *Chemical Physics Letters*. 142 (1987) 110–114. doi:10.1016/0009-2614(87)87261-5.
- [19] C. Raffy, E. Blanquet, M. Pons, C. Bernard, C.F. Melius, M.D. Allendorf, Contribution to the modeling of CVD silicon carbide growth, *Le Journal de Physique IV*. 09 (1999) Pr8-205-Pr8-212. doi:10.1051/jp4:1999825.

- [20] P.S. Neudorfl, O.P. Strausz, Pyrolysis of monomethyl- and dimethylsilane. The role of molecular and radical processes, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 241–242. doi:10.1021/j100491a022.
- [21] B.A. Sawrey, H.E. O’Neal, M.A. Ring, D. Coffey, The gas-phase decomposition of methylsilane. Part III. Kinetics, *International Journal of Chemical Kinetics.* 16 (n.d.) 31–39. doi:10.1002/kin.550160106.
- [22] I.M. Davidson, M.A. Ring, Primary processes in the low-pressure pyrolysis of methylsilane, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* 76 (1980) 1520–1525.
- [23] A. Timofeev, E. Bogatchev, A. Lahin, Composites with silicon carbide obtained from monomethylsilane by CVI method, *Proceedings of the 5th International Conference on High-Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC 5.* (2004) 87–92.
- [24] T.H. Osterheld, M.D. Allendorf, C.F. Melius, Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculations, 1993. doi:10.2172/10172713.
- [25] D. Moscatelli, M. Dossi, R. Fiorucci, M. Masi, A Density Functional Theory Study of Chlorosilanes Polymerization in Silicon, n.d.
- [26] C.D. Stinespring, J.C. Wormhoudt, Gas phase kinetics analysis and implications for silicon carbide chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth.* 87 (1988) 481–493. doi:10.1016/0022-0248(88)90096-6.
- [27] R. Fédou, Modélisation de l’infiltration chimique en phase vapeur (CVI) isotherme et isobare. Etude de l’infiltration d’un pore rectiligne par diverses céramiques., Université de Bordeaux, 1992.
- [28] G.Q. Lu, Modelling the densification of porous structures in CVI ceramic composites processing, *Journal of Materials Processing Technology.* 37 (1993) 487–498. doi:10.1016/0924-0136(93)90112-J.
- [29] F. Christin, L. Héraud, J.-J. Choury, In-depth chemical vapour deposition of SiC within porous carbon-carbon materials., (1980) 154–161.
- [30] R. Wang, R. Ma, Kinetics of halide chemical vapor deposition of silicon carbide film, *Journal of Crystal Growth.* 308 (2007) 189–197. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.07.038.
- [31] G.M. Petrov, J.L. Giuliani, Model of a two-stage rf plasma reactor for SiC deposition, *Journal of Applied Physics.* 90 (2001) 619–636. doi:10.1063/1.1373701.
- [32] Ö. Danielsson, O. Kordina, E. Janzén, Simulations of SiC CVD - Perspectives on the Need for Surface Reaction Model Improvements, *Materials Science Forum.* 778–780 (2014) 218–221. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.778-780.218.
- [33] H.S. Nalwa, *Silicon-Based Material and Devices, Two-Volume Set: Materials and Processing, Properties and Devices*, Academic Press, 2001.
- [34] P. Sukkaew, Ö. Danielsson, O. Kordina, E. Janzén, L. Ojamäe, Ab Initio Study of Growth Mechanism of 4H-SiC: Adsorption and Surface Reaction of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, and CH<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 1249–1256. doi:10.1021/acs.jpcc.6b11085.
- [35] G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge, N. Bertrand, CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors, *Surface and Coatings Technology.* 188–189 (2004) 241–249. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.036.
- [36] A. Becker, K.J. Hüttinger, 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 (1998) 177–199. doi:10.1016/S0008-6223(97)00175-9.
- [37] H. Le Poche, Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse, thesis, Bordeaux 1, 2003. <http://www.theses.fr/2003BOR12657> (accessed October 3, 2018).
- [38] N. Reuge, Modélisation globale de l’infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI, phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003765/document> (accessed April 11, 2018).

- [39] K. Shima, Y. Funato, H. Sugiura, N. Sato, Y. Fukushima, T. Momose, Y. Shimogaki, High-Aspect-Ratio Parallel-Plate Microchannels Applicable to Kinetic Analysis of Chemical Vapor Deposition, *Adv. Mater. Interfaces*. 3 (2016) n/a-n/a. doi:10.1002/admi.201600254.
- [40] C.-F. Wang, D.-S. Tsai, Low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from dichlorosilane and acetylene, *Materials Chemistry and Physics*. 63 (2000) 196–201. doi:10.1016/S0254-0584(99)00207-2.
- [41] N.A. Pangarov, On the crystal orientation of electrodeposited metals, *Electrochimica Acta*. 9 (1964) 721–726. doi:10.1016/0013-4686(64)80060-8.
- [42] H.-S. Kim, D.-J. Choi, Effect of Diluent Gases on Growth Behavior and Characteristics of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide Films, *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 331–337. doi:10.1111/j.1551-2916.1999.tb20066.x.
- [43] J.-H. Oh, B.-J. Oh, D.-J. Choi, G.-H. Kim, H.-S. Song, The effect of input gas ratio on the growth behavior of chemical vapor deposited SiC films, *Journal of Materials Science*. 36 (2001) 1695–1700. doi:10.1023/A:1017508205412.
- [44] D.H. Kuo, The Effect of CH<sub>4</sub> on CVD  $\beta$ -SiC Growth, *Journal of The Electrochemical Society*. 137 (1990) 3688. doi:10.1149/1.2086288.
- [45] D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, J. Sevely, 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 (1995) 1500–1510. doi:10.1007/BF00375255.
- [46] J.M. Jasinski, S.M. Gates, Silicon chemical vapor deposition one step at a time: fundamental studies of silicon hydride chemistry, *Accounts of Chemical Research*. 24 (1991) 9–15. doi:10.1021/ar00001a002.
- [47] L.J. Giling, H.H.C. De Moor, W.P.J.H. Jacobs, A.A. Saaman, Adsorption on Si(111) during CVD of silicon from silane: The effect of temperature, bond strength, supersaturation and pressure, *Journal of Crystal Growth*. 78 (1986) 303–321. doi:10.1016/0022-0248(86)90066-7.
- [48] M.L. Hitchman, J. Zhao, A consideration of adsorption processes in the CVD of polysilicon, *Le Journal de Physique IV*. 03 (1993) C3-115-C3-122. doi:10.1051/jp4:1993314.
- [49] Y.-Q. Qu, J. Li, K.-L. Han, Dissociative Adsorption of Methylsilane on the Si(100)-2  $\times$  1 Surface, *The Journal of Physical Chemistry B*. 108 (2004) 15103–15109. doi:10.1021/jp0376018.
- [50] M. Shinohara, Y. Kimura, D. Shoji, M. Niwano, Infrared study of carbon incorporation during chemical vapor deposition of SiC using methylsilanes, *Applied Surface Science*. 175–176 (2001) 591–596. doi:10.1016/S0169-4332(01)00137-4.
- [51] L.-S. Hong, Y. Shimogaki, H. Komiyama, GAS PHASE REACTION IN SYNTHESIS OF SiC FILMS BY LOW PRESSURE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION FROM Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> AND C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> AT 873 K, *Journal de Physique IV Colloque*. 02 (1991) C2-87-C2-93. doi:10.1051/jp4:1991210.
- [52] G. Ferro, D. Chaussende, C. Jacquier, VLS growth of SiC epilayers, in: M. Syväjärvi, R. Yakimova (Eds.), *Wide Band Gap Materials and New Developments*, Research signpost, 2006: pp. 91–116. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00140374> (accessed October 25, 2018).
- [53] J.V. Milewski, F.D. Gac, J.J. Petrovic, S.R. Skaggs, Growth of beta-silicon carbide whiskers by the VLS process, *J Mater Sci*. 20 (1985) 1160–1166. doi:10.1007/BF01026309.
- [54] Ö. Danielsson, A. Henry, E. Janzén, Growth rate predictions of chemical vapor deposited silicon carbide epitaxial layers, *Journal of Crystal Growth*. 243 (2002) 170–184. doi:10.1016/S0022-0248(02)01486-0.
- [55] W.-J. Lee, J.W. Ma, J.M. Bae, S.H. Park, K.-S. Jeong, M.-H. Cho, C. Lee, K.-J. Han, K.-B. Jeong, Induction of the surface plasmon resonance from C-incorporated Au catalyst in Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> nanowires, *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 19744. doi:10.1039/c2jm33527a.
- [56] H. Habuka, Y. Ando, M. Tsuji, Room temperature process for chemical vapor deposition of amorphous silicon carbide thin film using monomethylsilane gas, *Surface and Coatings Technology*. 206 (2011) 1503–1506. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.09.037.

## Annexe 1.5 : Coefficients NASA calculés par une méthode ab initio

### CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>

[298.15, 800.00] : [3.6877819E+00, 2.0425430E-03,  
6.9065651E-05, -1.1404287E-07, 5.7933898E-11,  
-5.2501804E+03, 7.9752127E+00]  
[800.00, 1600.00] : [1.5945177E+00, 2.6306493E-02,  
-1.5771329E-05, 4.8171531E-09, -6.0713726E-13,  
-5.2177051E+03, 1.5413703E+01]

### CH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>

[298.15, 800.00] : [2.7761249E+00, 9.3242247E-03,  
3.3540699E-05, -7.2387194E-08, 4.1218981E-11,  
1.9080354E+04, 1.0815475E+01]  
[800.00, 1600.00] : [3.7785209E+00, 1.4952739E-02,  
-8.5576356E-06, 2.5187830E-09, -3.0961032E-13,  
1.8734839E+04, 4.5520772E+00]

### CH<sub>3</sub>SiH

[298.15, 800.00] : [3.7848824E+00, 6.4299032E-03,  
2.4617951E-05, -4.5523382E-08, 2.3768339E-11,  
2.3056444E+04, 7.0603504E+00]  
[800.00, 1600.00] : [3.3543449E+00, 1.4599289E-02,  
-7.6524342E-06, 1.9868362E-09, -2.0571824E-13,  
2.2828205E+04, 8.0758739E+00]

### CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>

[298.15, 800.00] : [ 3.645308E+00, 4.534045E-02,  
-6.724579E-05, 5.501790E-08, -1.865201E-11,  
-7.192482E+04, 1.135027E+01]  
[800.00, 1600.00] : [ 9.397068E+00, 1.634168E-02,  
-1.037933E-05, 3.517570E-09, -5.075398E-13,  
-7.290338E+04, -1.516487E+01]

### C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>

[298.15, 800] : [9.6516500E+00, 2.1642200E-02,  
-1.5093100E-05, 5.5643400E-09, -8.5686200E-13,  
-5.7868201E+04, -1.5241451E+01]  
[800, 1600.00] : [4.0660400E+00, 4.6239100E-02,  
-5.5215700E-05, 3.3959000E-08, -8.0624400E-12,  
-5.6852112E+04, 1.1149724E+01])

### C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>

[298.15, 800] : [4.8357000E+00, 3.8525400E-02,  
-2.1625000E-05, -2.3846700E-09, 4.9237300E-12,  
-6.9381516E+04, 7.5888304E+00]  
[800, 1600.00] : [7.2032900E+00, 3.3093400E-02,  
-2.3233000E-05, 8.4824600E-09, -1.2829100E-12,  
-6.9968896E+04, -4.5965264E+00]

## Annexe 2.5 : Comparaison des modèles thermodynamiques et cinétiques

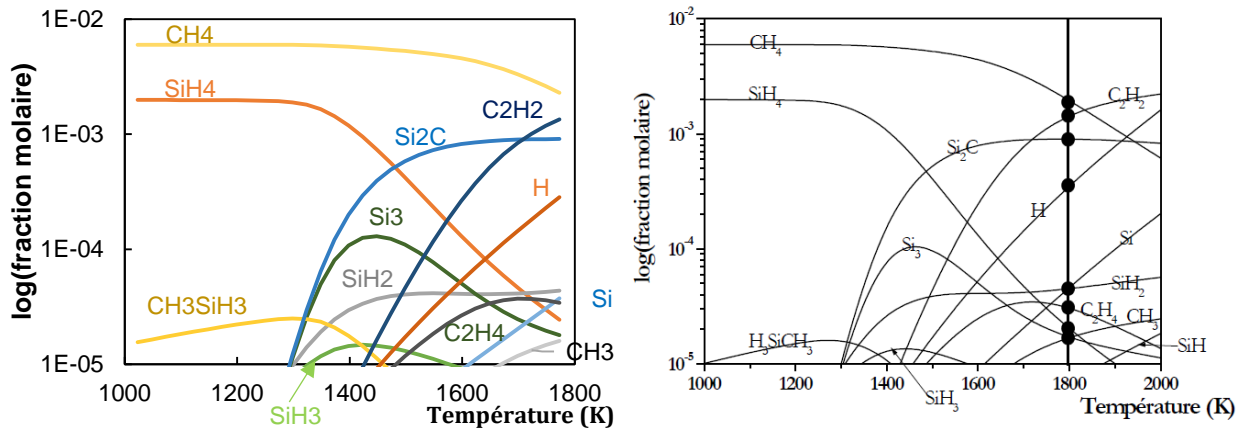


Figure 50.5 : Prédiction de l'équilibre thermodynamique en fonction de la température. Calculs issus de ce travail (à gauche) et des travaux de De Persis [7] (à droite) pour le système Si-H-C à  $P = 1$  atm, pour un mélange composé de 0,002%<sub>mol</sub> de  $C_3H_8$ , 0,002%<sub>mol</sub> de  $SiH_4$  et 0,996%<sub>mol</sub> de  $H_2$ .

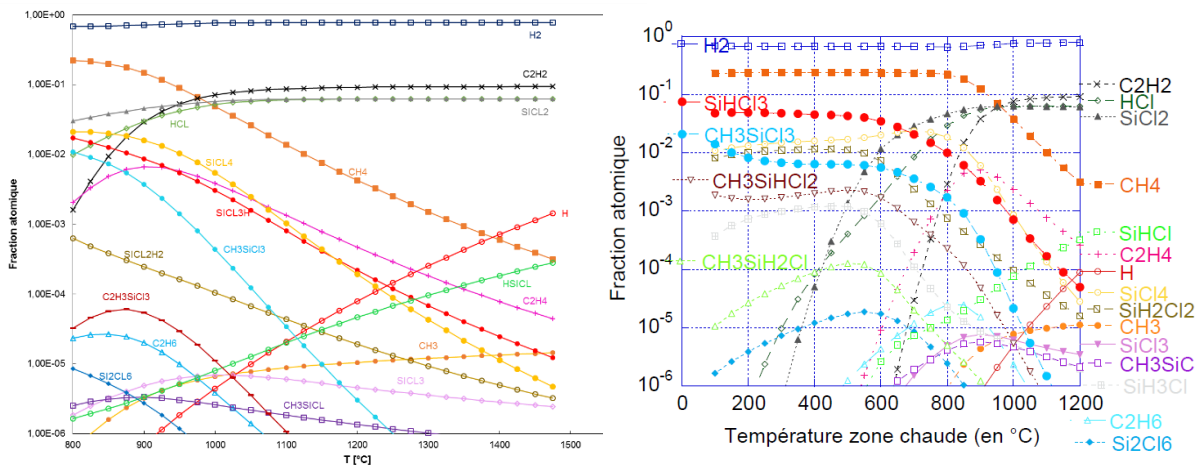


Figure 51.5 : Prédiction de l'équilibre thermodynamique en fonction de la température. Calculs issus de ce travail (à gauche) et des travaux de Laduye [8] (à droite) pour le système Si-H-C-Cl à  $P = 2$  kPa, pour un mélange composé de 0,083%<sub>mol</sub> de  $C_3H_8$ , 0,083%<sub>mol</sub> de  $SiHCl_3$  et 0,833%<sub>mol</sub> de  $H_2$ .

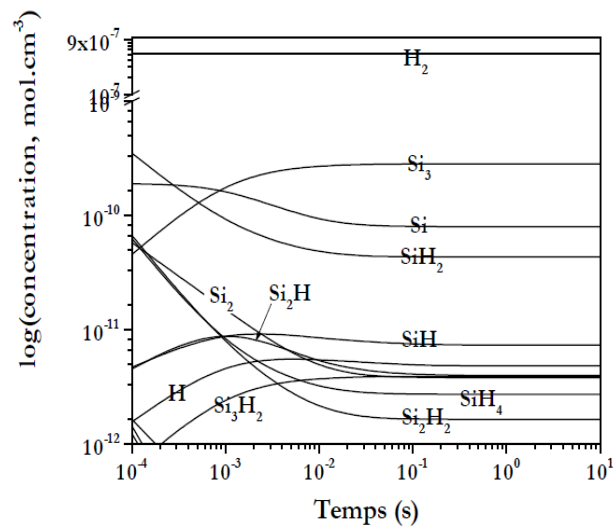
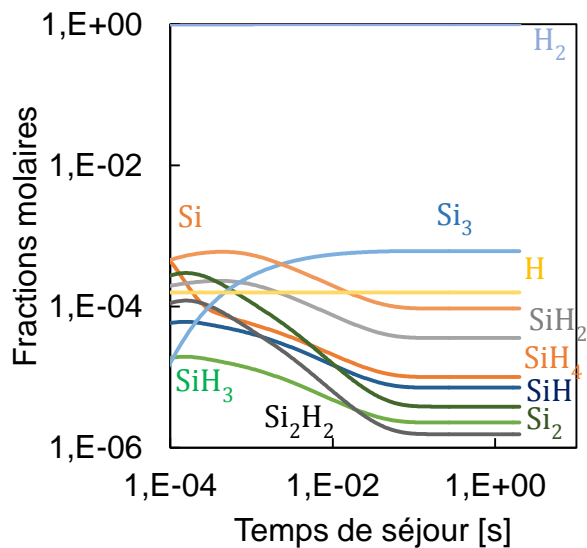


Figure 52 : Evolution de la phase homogène par un calcul 0D à partir du système Si-H-C pour un mélange composé de 0,002%<sub>mol</sub> de SiH<sub>4</sub> et 0,998%<sub>mol</sub> de H<sub>2</sub> à 6,7 kPa et 1300 °C (à gauche) et comparaison avec les résultats obtenus par De Persis (à droite)[7].

Annexe 3.5 : Paramètres utilisés pour le calcul de la constante cinétique de la **Réaction 1.5** et de la **Réaction 5.5**.

CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	[CH <sub>3</sub> —SiCl <sub>3</sub> ] <sup>†</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	[C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> —SiCl <sub>3</sub> ] <sup>†</sup>
d(Si-C) [Å]			
1,85	3,90	1,86	3,90
Fréquences [cm <sup>-1</sup> ]			
152,41 152,42 168,91 216,68 216,72 232,81 448,24 589,94 589,95 762,83 813,40 813,44 1292,04 1440,40 1440,55 3051,75 3153,82 3153,92	230,19 335,98 363,7 364,56 432,93 597,78 597,89 1420,44 1420,84 3010,24 3314,35 3314,78	69,99 142,36 145,72 215,34 226,08 358,56 460,49 524,99 625,39 629,28 751,13 989,33 1015,55 1027,53 1281,19 1440,31 1650,02 3181,84 3197,49 3288,71	206,34 240,94 366,86 514,17 597,27 597,35 836,75 903,81 931,38 1357,76 1591,45 3098,46 3205,68 3221,81
Constantes rotationnelles externes [cm <sup>-1</sup> ] ; nombre de symétrie associée			
0,0576752 ; 1 0,0428677 ; 1	0,035250 ; 1 0,042161 ; 1	0,04080089 ; 1 0,03819809 ; 1	0,02266234 ; 1 0,04248906 ; 1
Constantes rotationnelles internes ; nombre de symétrie associée [cm <sup>-1</sup> ] ; degré de dégénérescence			
-	9,3874428 ; 2 ; 2 0,08138047 ; 1 ; 2	-	0,99923144 ; 1 ; 2 0,08138047 ; 1 ; 2
Nombre de symétrie de la molécule			
6	18	1	3
Fonction de partition électronique			
1	4	1	4

Note : les états de transition donnés (et les paramètres qui leur sont associés) peuvent être modifiés en fonction de la température, du fait de l'approche microcanonique employée pour le calcul de l'état de transition.

## Annexe 4.5 : Constantes cinétiques des réactions de décomposition du MS

Formalisme : [A (s<sup>-1</sup>), β, Ea (kJ.mol<sup>-1</sup>)] tel que

#####

##### Raffy 1999 #####

```
falloff_reaction(" CH3SiH3 (+ M) => SiH3 + CH3 (+ M) ",
                kf = [6.8E27, -2.73, 383.359],
                kf0 = [2.85E86, -19.01, 452.2068],
                falloff = SRI(A = 1.7275, B = 3170.8, C = 753.68))
```

##### Réaction 6.5 #####

# P = 0.5 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH3SiH + H2", [3.63878360262E+77, -19.3415663534, 391.644883517])
```

# P = 1.0 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH3SiH + H2", [2.27848816487E+78, -19.4516996009, 398.521821594])
```

# P = 2.0 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH3SiH + H2", [9.54455061464E+78, -19.5107861498, 405.252359705])
```

# P = 5.1 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH3SiH + H2", [2.59692388609E+79, -19.4782204166, 413.514547472])
```

# P = 6.7 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH3SiH + H2", [2.73568217347E+79, -19.4349818678, 15.919703594])
```

# P = 10.1 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH3SiH + H2", [2.25830671709E+79, -19.3437819474, 418.945711132])
```

# Limite haute pression

```
reaction("CH3SiH3 => CH3SiH + H2", [0.02060729269, -3.28692864174, -76.9920196241])
```

##### Réaction 7.5 #####

# P = 0.5 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH4 + SiH2", [4.77839315529E+81, -20.2788821246, 443.17425529])
```

# P = 1.0 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH4 + SiH2", [6.97509996262E+81, -20.2141916764, 448.136086784])
```

# P = 2.0 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH4 + SiH2", [6.48223830042E+81, -20.0930942461, 452.836073818])
```

# P = 5.1 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH4 + SiH2", [631361966913.0, -6.4438104012E-08, 359.792124261])
```

# P = 6.7 kPa

```
reaction("CH3SiH3 => CH4 + SiH2", [1.3047981623E+81, -19.7011560095, 459.783778313])
```



# P = 10.1 kPa  
reaction( "CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> => CH<sub>4</sub> + SiH<sub>2</sub>", [4.58900454261E+80, -19.5089738437, 461.572466716])

# Limite haute pression  
reaction( "CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> => CH<sub>4</sub> + SiH<sub>2</sub>", [1.00500445753E+24, -2.92500822555, 324.866868899])

##### Réaction 8.5 #####

# P = 0.5 kPa  
reaction( "CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> => CH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>", [8.13129641344E+75, -18.0515455532, 564.658350922])

# P = 1.0 kPa  
reaction( "CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> => CH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>", [2.07384914354E+74, -17.5084822154, 564.964247241])

# P = 2.0 kPa  
reaction( "CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> => CH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>", [1.92295932946E+72, -16.8449145063, 563.949220479])

# P = 6.7 kPa  
reaction( "CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> => CH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>", [2.75646577971E+67, -15.3345323589, 557.903693036])

# P = 10.1 kPa  
reaction( "CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> => CH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>", [2.60464854932E+65, -14.7205875942, 554.432766986])

# Limite haute pression  
reaction( "CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> => CH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>", [1.03855149981E+13, 0.253211143271, 407.86670819])

#####

##### Réaction 9.5 #####

reaction( "CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> => CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>\*", [2.0E09, 0.0, 160.0])

## Annexe 5.5 : Cinétique de décomposition du MS (Sawrey et al. [21])

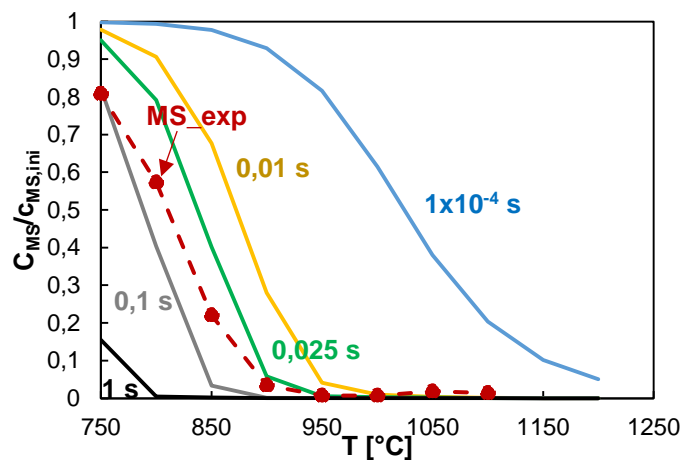


Figure 53 : Evolution de la pression partielle de méthylsilane en fonction de la température à différents temps de séjour à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ,  $P = 2$  kPa. Calcul réalisé à partir des constantes cinétiques fournies par Sawrey et al. [21].

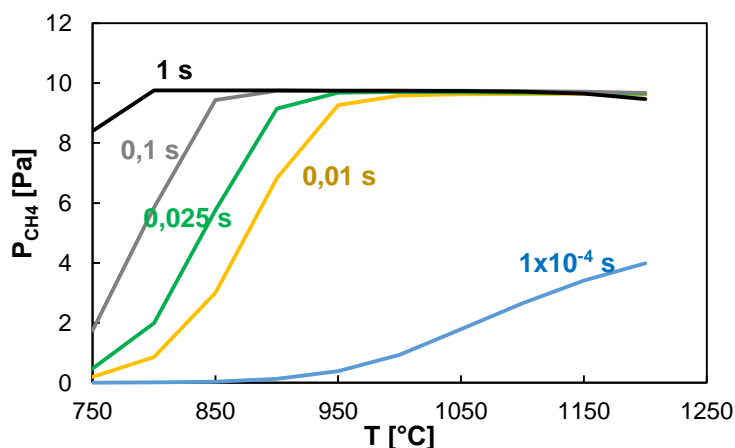


Figure 54.5 : Evolution de la pression partielle de méthane en fonction de la température à différents temps de séjour à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ,  $P = 2$  kPa. Calcul réalisé à partir des constantes cinétiques fournies par Sawrey et al. [21].

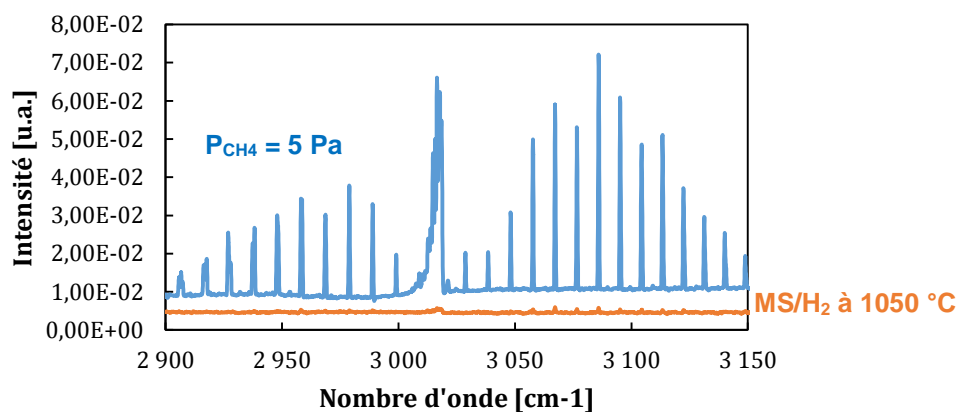


Figure 55.5 : Spectre IR du méthane sous une pression partielle de 5 Pa, et spectre IR enregistré à température ambiante à partir mélange MS/Ar à  $(Ar/MS)_{ini} = 50$ ,  $P = 2$  kPa,  $T = 1100$  °C dans la zone chaude du réacteur, pour un temps de séjour de 0,025 s.

## Annexe 6.5 : Morphologie de la surface du dépôt de SiC au sein des macropores

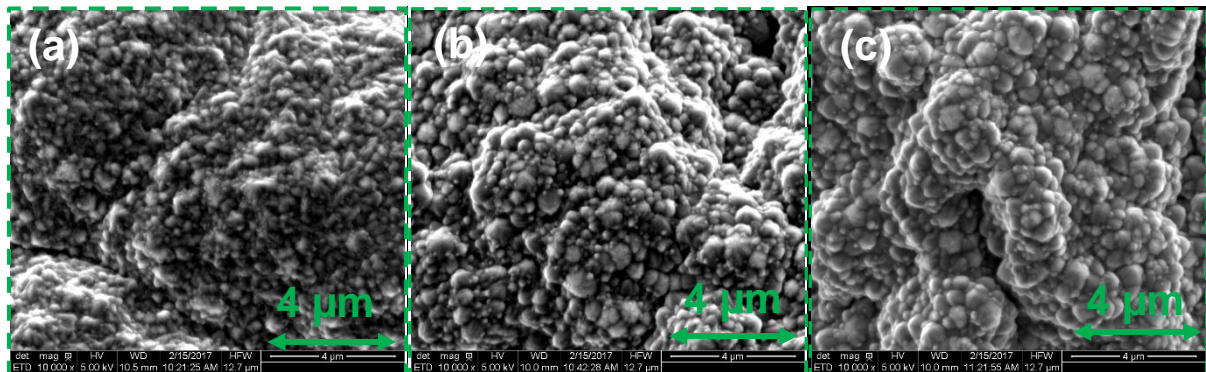


Figure 56.5 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé dans la condition G à (a)  $z = 0$  mm ; (b)  $z = 4$  mm ; (c)  $z = 10$  mm (canal de  $300 \mu\text{m}$ ).

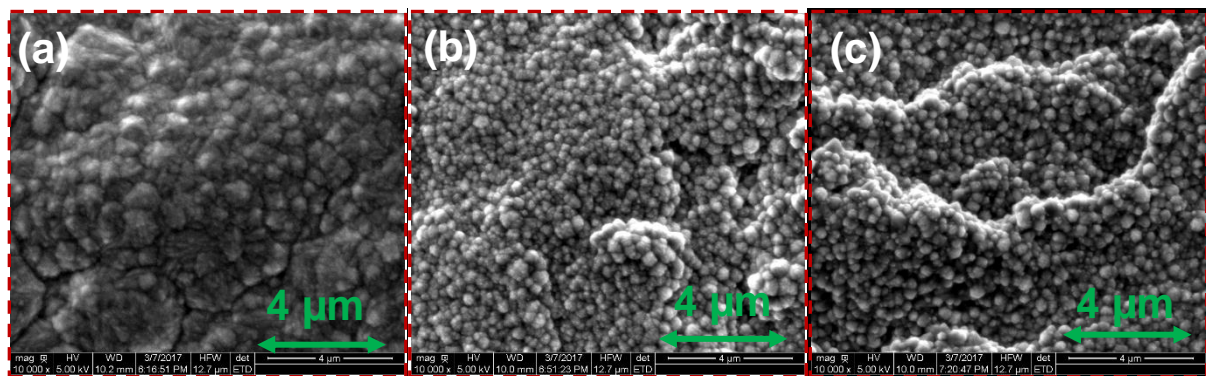


Figure 57.5 : Observations MEB par détection des électrons secondaires du dépôt formé dans la condition H à (a)  $z = 0$  mm ; (b)  $z = 4$  mm ; (c)  $z = 10$  mm (canal de  $300 \mu\text{m}$ ).

## Annexe 7.5 : Analyse par spectrométrie Raman des dépôts par CVD dans les conditions testées à partir de MS.

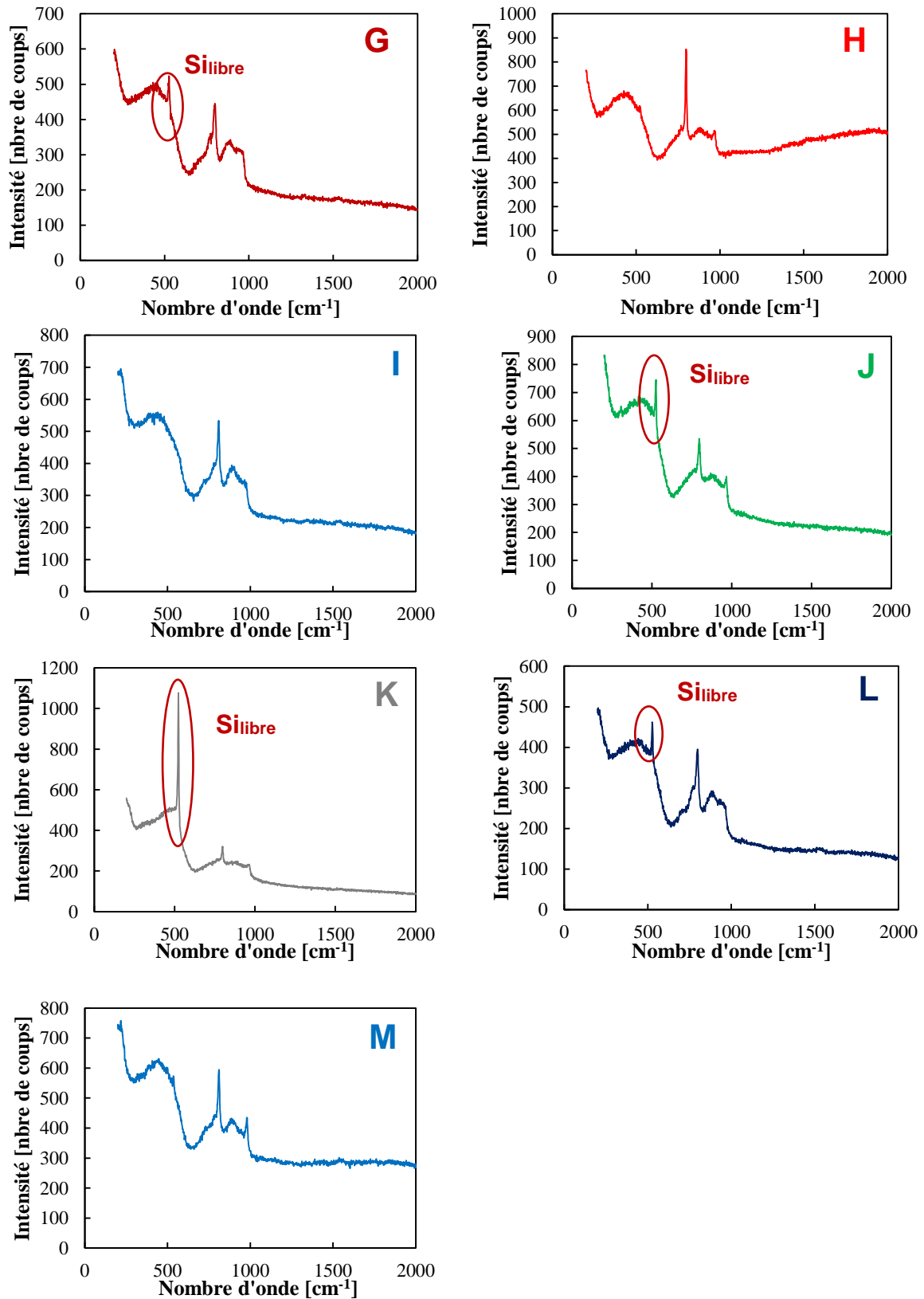


Figure 58.5 : Spectres Raman respectifs des dépôts formés en surface externe dans les conditions d'infiltration testées à partir de MS.



# Conclusion générale et perspectives

La thèse se place dans un contexte industriel visant à infiltrer du carbure de silicium au sein d'une préforme fibreuse pour élaborer un composite SiC/SiC susceptible de remplacer les superalliages métalliques dans les parties chaudes des moteurs d'avion. Le procédé privilégié est la CVI car il permet de réaliser des dépôts de microstructure et de composition chimique contrôlées. Cette technique d'élaboration est cependant généralement associée à une porosité résiduelle élevée et des gradients d'infiltration entre l'extérieur et l'intérieur des tissus fibreux utilisés comme renforts. En vue d'améliorer ce procédé, la thèse s'est concentrée sur l'étude de deux nouveaux précurseurs :

- Le vinyltrichlorosilane

Ce précurseur appartient à la famille des précurseurs chlorés. Pour ces systèmes, la bibliographie évoque une forte dépendance de la vitesse de dépôt et de sa composition envers la quantité de HCl formé. Cette espèce est en effet généralement citée comme inhibitrice du dépôt de SiC en bloquant les sites de silicium. Le précurseur le plus étudié dans le système Si-H-C-Cl, le méthyltrichlorosilane (MTS), conduit à un excès de silicium à basse température. Cet écart est dû à la présence de précurseurs effectifs de silicium ( $\text{SiCl}_2$  et  $\text{SiCl}_3\cdot$ ) plus réactifs en phase hétérogène que  $\text{CH}_3\cdot$  et  $\text{CH}_4$ , les hydrocarbures majoritaires générés à partir de MTS. L'emploi de températures plus élevées favorise la formation d'espèces hydrocarbonées insaturées plus réactives, susceptibles alors de limiter la teneur en silicium excédentaire. Partant de ce constat, il semble judicieux de s'intéresser au VTS, qui contient un groupement vinyl, favorable à la formation d'hydrocarbures insaturés dès les premiers stades de décomposition. Dans ces conditions, un dépôt de SiC pourrait être observé à basse température. Cependant, aucun travail de la littérature à ce jour n'a été réalisé sur la CVD ou la CVI à partir du VTS.

- Le méthylsilane

Cette molécule appartient au système Si-C-H. Pour cette famille de précurseur, la littérature mentionne généralement une forte réactivité en phase homogène pouvant conduire, à haute température et faible dilution, à des phénomènes de nucléation homogène nuisibles au dépôt. Plus spécifiquement, dans le cas du méthylsilane comme pour le VTS, un excès de silicium est généralement observé à basse température. L'origine de cet écart à la stœchiométrie est attribuée à la présence d'espèces  $\text{SiH}_x$  à fort coefficient de collage, formées comme premiers intermédiaires réactionnels à partir de la décomposition en phase homogène. Les quelques travaux sur la CVI de ce précurseur montrent également la bonne aptitude à l'infiltration, sans toutefois préciser le choix des conditions employées pour ces essais.

Au sein du laboratoire, la pertinence de ces deux molécules pour l'application visée a été évaluée au moyen d'un réacteur multi-instrumenté permettant d'obtenir des mesures in situ de vitesses de dépôt et des analyses des gaz ex situ. À la suite de chaque élaboration, le dépôt a été analysé par un ensemble de techniques de caractérisation chimique (WDS, EDS), morphologiques (MEB), texturale (DRX) et structurale (Raman, TEM). Cette approche expérimentale a été couplée à une modélisation des réactions de décomposition des précurseurs, intégrée à des modèles de chimie homogène, visant à prédire les espèces formées en zone chaude du réacteur à chaque condition testée expérimentalement.

Concernant l'emploi du VTS, le chapitre 3 a mis en évidence l'existence de 4 régimes de dépôt :

- RCC1 : il s'agit d'un domaine limité par les cinétiques hétérogènes, observé à faible température (925 – 975 °C pour P = 2 kPa) où le dépôt formé est riche en carbone sp<sup>2</sup>. Cette forte teneur en carbone semble liée à la présence de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en phase homogène,
- RCC2 : ce régime est également limité par les cinétiques hétérogènes. Il est mis en évidence à des températures intermédiaires (1000 – 1050 °C pour P = 5 kPa) et contribue à un dépôt de SiC pur. La phase homogène en sortie de réacteur met alors en évidence une forte teneur en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et SiHCl<sub>3</sub>,
- RCC2<sub>bis</sub> : ce domaine présente environ les mêmes caractéristiques que le domaine RCC2. Toutefois, l'énergie d'activation apparente mesurée pour la vitesse de dépôt diffère de celle du régime RCC2 et semble indiquer une limitation par les réactions chimiques en phase homogène. Il n'est observé qu'à la plus haute pression explorée et à des températures intermédiaires entre les régimes RCC1 et RCC2,
- RCC2 + RTM : il s'agit d'un régime mixte où la vitesse est limitée par les cinétiques hétérogènes et par les transferts de masse. Un dépôt de SiC est formé pouvant contenir un excès de carbone sp<sup>2</sup> à haute température alors que la concentration de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> croît fortement et celles de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub> et SiCl<sub>4</sub> diminuent.

Entre les régimes RCC1 et RCC2 (resp. RCC2<sub>bis</sub>), à 5 kPa (resp. 10 kPa), un phénomène d'hystérésis de la vitesse et de la composition chimique du dépôt est mis en évidence entre la montée et la descente en température. Il est dû très probablement à la nature du substrat sur lequel se forme le dépôt, du fait de différences de saturation de la surface en chlore, ou d'une modification de la géométrie des sites d'adsorption du substrat (C sp<sup>2</sup> vs C et SiC sp<sup>3</sup>).

Enfin, il a été constaté à partir de comparaisons entre les mélanges VTS/Ar et VTS/H<sub>2</sub>, que le dihydrogène est susceptible de modifier la décomposition en phase homogène du précurseur et la nature du dépôt formé.

L'emploi du méthylsilane, quant à lui, conduit seulement à deux régimes de dépôt :

- RCC : observé à basse température (700 – 900 °C), où la vitesse de dépôt est limitée par la décomposition du précurseur en phase hétérogène, pour former un dépôt légèrement excédentaire en silicium.
- RTM : mis en évidence à T > 950 °C. Le dépôt formé est alors composé de SiC pur, ou il comporte un excès de carbone libre dont la teneur croît à mesure que la température ou la pression partielle de MS augmente. En outre, un phénomène de nucléation homogène peut être observé lorsque la pression totale et la température employées sont trop élevées.

L'analyse des gaz en sortie de réacteur ne met pas en évidence la formation de produits en quantité significative. Seul CH<sub>4</sub> est identifié, dont la pression partielle semble demeurer inférieure à 1%<sub>mol</sub> de celle de MS injecté. La spectrométrie IRTF met toutefois en évidence une forte énergie d'activation de la décomposition du précurseur, liée très probablement à une réaction d'adsorption directement en surface de substrat. Cette valeur diffère de celle mesurée à partir des courbes d'Arrhenius de la vitesse de dépôt. Ce résultat semble indiquer que des mécanismes en phase hétérogène, autres que l'adsorption du précurseur, sont responsables de la limitation de la vitesse de dépôt.

L'analyse de la structure de SiC formé à partir de MS/Ar montre la formation de très fines colonnes de SiC<sub>β</sub> dans la direction <220>, à 850 °C et 0,5 kPa. L'augmentation de la température de 850 à

900 °C permet alors de former des colonnes plus larges, orientées cette fois selon l'axe <111> et pouvant présenter des inclusions de SiC<sub>α</sub>. Ces dernières semblent en réalité provenir d'une plus faible densité de fautes d'empilement qu'à 850 °C. En comparaison, le dépôt formé à partir de VTS/H<sub>2</sub>, à 1100 °C et 2 kPa, présente des colonnes de SiC<sub>β</sub> beaucoup plus larges et plus fautées, dont la direction de croissance préférentielle est plus marquée et selon l'axe <111>.

Enfin, le chapitre 5 s'est intéressé à la modélisation de la phase homogène au sein de la zone chaude et à son lien avec l'infiltration du précurseur dans des substrats modèles.

Pour le système VTS/H<sub>2</sub>, la modélisation a confirmé la concentration significative de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dans les conditions où un dépôt riche en carbone est observé. L'augmentation de la température de 900 à 1050 °C, à 2 kPa (RCC1 → RCC2), permet alors d'augmenter la concentration de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, susceptible de modifier la microstructure des couches de pyrocarbone déposées à partir de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et de favoriser ainsi l'adsorption de l'espèce chlorosiliciée majoritaire : SiCl<sub>2</sub>, pour former SiC. Le remplacement de H<sub>2</sub> par l'argon contribue au contraire à favoriser la formation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et empêche de générer SiC. Au sein des pores modèles, l'augmentation du temps de séjour et l'appauvrissement en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en entrée de canal contribuent à une augmentation de la production de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Cette évolution des espèces hydrocarbonées permet alors de générer des grains de SiC pur au sein du milieu poreux. Par ailleurs, l'augmentation du temps de séjour et le dépôt de SiC le long du canal peuvent conduire à une élévation de la teneur en HCl, susceptible d'inhiber la cinétique hétérogène au profit d'une diffusion des espèces réactives et de favoriser ainsi une meilleure aptitude à l'infiltration.

Pour le méthylsilane, la modélisation a été réalisée à partir des constantes cinétiques calculées par des méthodes ab initio et sur la base de la constante cinétique expérimentale de consommation du MS par les réactions hétérogènes. Le calcul montre le rendement élevé de ces réactions, supérieur à 95% vis-à-vis des réactions en phase homogène de décomposition du précurseur sur l'ensemble des températures (750 – 1200 °C) et des temps de séjour explorés (1x10<sup>-4</sup> – 1 s). Les changements de composition chimique observés expérimentalement lors de l'augmentation de la température ou de la pression partielle de MS semblent donc liés à des modifications de la géométrie d'adsorption du précurseur (conduisant à des désorptions d'un groupement contenant du carbone ou du silicium) plutôt qu'à des changements de précurseurs effectifs tel que décrit dans la littérature. En milieu poreux, le MS permet une bonne infiltration du dépôt, liée à une cinétique de réarrangement moléculaire plus lente que celle de SiCl<sub>2</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, dans le cas de VTS/H<sub>2</sub>. L'utilisation de pressions et de débits en méthylsilane élevés permet alors de faciliter la diffusion du réactif dans le pore et d'améliorer l'infiltration du dépôt.

La thèse met en avant une grande différence dans les mécanismes conduisant au dépôt à partir de VTS ou de MS. Comme il est dit dans la littérature, l'ajout de chlore permet effectivement de stabiliser la liaison Si-Cl et de favoriser ainsi une décomposition en phase homogène, au travers d'une dissociation du précurseur en espèces chlorosiliciées et hydrocarbonées disjointes. Cette chimie indépendante des voies carbone et silicium peut entraîner d'importants changements de précurseurs effectifs de dépôt (et donc de nature du solide) en fonction des conditions fixées pendant le procédé (T, P, τ<sub>s</sub>). À l'inverse, pour le MS ne contenant pas de chlore, carbone et silicium restent liés jusqu'à l'adsorption de la molécule. Dans ce cas, la réactivité en phase hétérogène va dicter la nature du solide formé en fonction de la géométrie d'adsorption du méthylsilane. La présence de nombreux atomes d'hydrogène dans la molécule de CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> vis-à-vis de SiCl<sub>2</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, va également contribuer à une limitation du dépôt par le réarrangement des atomes en surface et



l'élimination de  $H_2$  pour former SiC. Grâce à ce phénomène, le MS peut contribuer à une meilleure infiltration que dans le cas de VTS.

Au vu de ces résultats, l'emploi du MS semble plus prometteur. Il présente une bonne aptitude à l'infiltration ainsi qu'un rendement de conversion en solide pouvant avoisiner  $100\%_{\text{mol}}$  à des températures proches de  $1000\text{ °C}$ . De plus, il peut être plus facilement stocké et mis en œuvre que les précurseurs chlorés classiques. En effet, le MS est gazeux à température et pression ambiante et ne nécessite pas l'emploi de système d'évaporation. Sa décomposition conduit principalement à la formation de  $H_2$ , sans générer d'oligomères pyrophoriques instables. La quantité des produits condensés n'a pas été évaluée quantitativement, mais elle est extrêmement réduite dans le cas de l'utilisation du méthylsilane, et les condensats réagissent peu à l'air comparés aux produits formés à partir des précurseurs chlorés.

Deux inconvénients subsistent à son utilisation. D'une part, son prix qui est actuellement beaucoup plus important que celui de VTS et d'autre part, la nécessité d'employer une pression partielle faible et un débit important pour améliorer l'infiltration de SiC. L'utilisation d'une pression totale élevée pourrait toutefois être possible en favorisant une forte dilution et en maintenant un débit important en précurseur, de façon à limiter l'écart à la stœchiométrie, ainsi qu'en limitant la température, pour éviter des problèmes de nucléation en phase homogène.

Cette voie n'a pas été testée expérimentalement mais peut être envisagée en perspective de ce travail. D'autres suggestions peuvent également être proposées en vue d'améliorer la nature du dépôt formé et l'homogénéité d'infiltration :

En premier lieu, il serait intéressant d'étudier la CVI à partir des deux précurseurs faisant l'objet de ce mémoire, au sein de préformes fibreuses (qui ont des pores de taille variable). Ces substrats qui présentent un rapport S/V élevé, sont également susceptibles de conduire à des phénomènes d'appauvrissement plus importants que ceux observés en CVD ou sur pores modèles.

D'un point de vue pratique, il peut également être intéressant de s'intéresser à l'effet qu'aurait une zone de préchauffage située en amont de la zone chaude sur la nature des dépôts formés à partir de VTS et de MS. Cette zone pourrait permettre d'améliorer l'infiltration à partir de VTS/ $H_2$  à  $950\text{ °C}$  et  $2\text{ kPa}$ . En effet, en l'absence de ce dispositif, les expériences réalisées dans ce travail dans cette condition ont montré une bonne aptitude à l'infiltration de SiC le long du canal poreux, comme au sein des microporosités au voisinage de la surface des substrats de graphite. Elles ont toutefois mises en évidence la présence d'un dépôt riche en carbone au niveau de la surface en contact avec le milieu libre. Le passage des gaz par une zone de préchauffage, avant leur diffusion vers l'échantillon poreux, pourrait permettre une augmentation du temps de séjour du mélange réactif en zone chaude et ainsi un appauvrissement des gaz dont  $C_2H_2$ , qui pourrait permettre la formation d'un dépôt de SiC dès la surface avec une bonne infiltration à cœur de canal.

Pour le méthylsilane, nous avons vu qu'il est possible de réduire le gradient d'épaisseur en infiltration, au prix toutefois de la formation d'un excès de silicium libre en surface de substrat. L'emploi d'une molécule telle que  $C_2H_3SiH_3$  à la place du MS pourrait permettre d'éviter la formation de ce silicium excédentaire. Son utilisation a déjà été envisagé par Doi et al., qui montrent la possibilité de former SiC [1]. La question serait alors de savoir quel est le mécanisme de décomposition de ce précurseur, et son aptitude à l'infiltration. L'ajout un hydrocarbure de réactivité moindre (ex.  $CH_4$ ) au mélange MS/Ar ou MS/ $H_2$  peut également permettre de compenser l'excès de silicium observé, sans pour autant former un excès de carbone.

En termes de modélisation, tous les objectifs n'ont pas été atteints, plusieurs voies sont envisageables pour arriver à une meilleure compréhension du mécanisme de dépôt à partir de MS et de VTS :

- Des calculs Plug Flow permettant d'évaluer la phase homogène formée en sortie de réacteur après passage du mélange initial dans la zone chaude. Cette modélisation permettrait de faire une meilleure comparaison entre les résultats IRTF et ceux issus des calculs 0D présentés dans ce mémoire.
- Des calculs des constantes cinétiques des réactions pouvant avoir lieu entre le VTS et H<sub>2</sub>, (ex. formation de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>). Ces données seraient utilisées pour évaluer la réaction principale de décomposition de VTS en présence d'hydrogène et identifier plus précisément les intermédiaires réactionnels qui en sont issus.
- Des calculs 2D à l'aide par exemple du logiciel FLUENT permettant d'avoir une meilleure estimation de l'appauvrissement en réactif au sein d'un milieu poreux.
- Des calculs DFT ou hybrides (B3LYP, G3B3) des réactions hétérogènes associées aux précurseurs effectifs de VTS : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et SiCl<sub>2</sub>, sur des surfaces de natures différentes (C sp<sup>2</sup>, SiC). Ces calculs permettraient de mieux comprendre les phénomènes d'inhibition associés à l'adsorption de ces espèces en fonction de la nature du substrat. De même, pour le MS, ces calculs permettraient d'évaluer la cinétique de réarrangement moléculaire de [CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>]\* pour former SiC et de la comparer à celle mesurée expérimentalement.

[1] T. Doi, W. Takeuchi, Y. Jin, H. Kokubun, S. Yasuhara, O. Nakatsuka, S. Zaima, Formation of SiC thin films by chemical vapor deposition with vinylsilane precursor, Japanese Journal of Applied Physics. 57 (2018) 01AE08. doi:10.7567/JJAP.57.01AE08.

