DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2020.02.018

化学气相沉积法从 MTS-H₂-N₂ 前驱体制备碳化硅涂层

贾林涛, 王梦千, 朱 界, 李爱军, 彭雨晴

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要: 以三氯甲基硅烷-氢气-氮气(MTS-H₂-N₂)为前驱体系统, 在垂直放置的热壁反应器中利用化学气相沉积工艺制备碳化硅涂层, 分析了工艺参数对碳化硅沉积速率的影响, 通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射技术(XRD)分析了碳化硅纤维表面碳化硅涂层的微观形貌和晶型结构, 并分析了 MTS 热解和沉积碳化硅过程中主要气相组分的变化。在 850-1050 °C 的范围内, 随着沉积温度的提高, 碳化硅沉积速率先增大后减小, 温度为 1000 °C 时, 碳化硅沉积过程由表面反应控制转变为质量传输控制; 随着反应物分压逐渐升高至 30 kPa, 碳化硅沉积速率逐渐增加, 沉积由表面活性位吸附过程转变为形核长大过程; 随着滞留时间的延长, SiC 沉积速率逐渐下降。SEM 图显示碳化硅纤维表面碳化硅涂层光滑致密, XRD 结果表明 850-1050 °C 沉积的碳化硅为 β-SiC。MTS 热解过程中主要的气相组分为 CH₄、C₂H₂、SiHCl₃、SiCl₂ 和 SiCl₄。

关键词: 化学气相沉积; 碳化硅; 沉积速率; 气相组分

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)02-0257-07

Preparation of Silicon Carbide Coatings from MTS-H₂-N₂ Precursors with Chemical Vapor Deposition

JIA Lintao, WANG Mengqian, ZHU Jie, LI Aijun, PENG Yuqing

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Silicon carbide (SiC) coatings were prepared by using chemical vapor deposition (CVD) with a vertical hot-wall reactor and trichloromethylsilane-hydrogen-nitrogen (MTS-H₂-N₂) precursor. The effect of processing parameters on deposition rates of the SiC layers was studied. The SiC coating on the SiC fiber was characterized by using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Morphology and crystal structure of the SiC coatings were investigated. The SiC deposition rate was increased firstly and then decreased with increasing temperature in the range of 850-1050 °C. At 1000 °C, the deposition kinetics transferred from surface reaction control to mass transfer control. As the partial pressure of the reactant was increased to 30 kPa, the SiC deposition rate was increased. The deposition process was changed from surface active site adsorption to nucleation and growth. With increasing residence time, the SiC deposition rate was gradually decreased. The SiC coating was smooth and compact. The SiC deposited at 850-1050 °C was β-SiC. The main gas-phase species after MTS pyrolysis were CH₄, C₂H₂, SiHCl₃, SiCl₂ and SiCl₄.

Key words: chemical vapor deposition; silicon carbide; deposition rates; gas-phase species

0 引言

化学气相沉积(CVD)是一种广泛应用的制备碳化硅(SiC)陶瓷涂层和高温碳化硅陶瓷基复合材料的工艺方法, 可以进行多参数(温度、压力、停留时间等)的精细控制^[1]。CVD 工艺在实现 SiC 涂层或基体近净成型的同时^[2-6], 可对沉积速率和微

观结构进行参数化精确调控。

三氯甲基硅烷(CH₃SiCl₃, 简称为 MTS)和氢气(H₂)前驱体系统广泛用于 SiC 材料的 CVD 过程^[7-10]。MTS+H₂ 系统易于操作和控制^[11], 由于 MTS 可分解出稳定的 SiCl_x 组分^[12], 氯离子在一定程度上阻止了含硅液滴的形成; H₂ 可促进 SiCl_x 组分中 Cl 元素的脱除, 并可以抑制 CH_x 组分中 H

收稿日期: 2019-12-31.

修订日期: 2020-02-05.

基金项目: 国家自然科学基金(21676163, 5160218); 航空科学基金(2016ZFS6001)。

通信联系人: 李爱军(1975-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2019-12-31.

Revised date: 2020-02-05.

Correspondent author: LI Aijun (1975-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: aijun.li@shu.edu.cn

元素的去除,限制了C在高温下的快速形成。MTS+H₂前驱体系统可通过沉积参数调节控制SiC的生长特性,并利于生成化学计量比的SiC^[13-15]。

在制备SiC的CVD过程中,沉积动力学将受到表面反应控制或质量传输控制的限制。如果表面反应速率比气相前驱体的生成速率慢,那么沉积过程将受到表面反应的限制;反之,则沉积过程将由气相前驱体向表面的质量传输控制。而这两种动力学控制方式是由CVD工艺参数决定的,如温度、压力和气体特性(流量、初始成分和浓度等)。CVD工艺参数通过影响CVD过程中的气相组分的种类和浓度,决定了SiC的沉积速率和微观结构。因此,研究工艺参数对SiC动力学生长行为的影响,对于制备所需结构的SiC材料具有重要的意义。

本研究以MTS-H₂-N₂为前驱体系统,利用化学气相沉积工艺在多孔陶瓷片和碳化硅纤维表面制备碳化硅涂层,研究工艺条件对SiC沉积速率和微观结构的影响,并分析了MTS-H₂体系生长SiC过程的气相组分,为后续制备SiC涂层材料和SiC陶瓷基复合材料提供理论基础。

1 实验方法

1.1 实验原料

反应器为垂直放置的热壁式化学气相沉积炉。沉积基底采用8块直径为20 mm、厚度为10 mm、比表面积为3.2 mm⁻¹的多孔陶瓷片和日本宇部兴产公司生产的Tyranno ZMI碳化硅纤维。三氯甲基硅烷为上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供,纯度为99%,H₂和N₂均为上海尤嘉利液氮有限公司提供,纯度均为99.99%。

1.2 试样制备

在沉积温度850-1050℃、反应气体分压0-30 kPa、滞留时间0.2-1.0 s的条件下,以MTS-H₂-N₂混合气体为前驱体系统,在多孔陶瓷片和碳化硅纤维的表面制备SiC涂层。其中,MTS和H₂作为反应气体,N₂作为稀释气,通过调整N₂流量来控制MTS和H₂的分压。测定距气体入口1-8 cm处多孔陶瓷片上的SiC沉积速率,作为SiC沿气流方向的沿程沉积速率。

1.3 测试方法

SiC在多孔陶瓷表面沿气流方向的沉积速率利用ME104型电子天平采用称重法计算。采用英国Apollo300型热场发射扫描电镜观察碳化硅纤

维表面SiC涂层的微观形貌。采用18KW D/MAX200V+/PC型X射线衍射仪分析不同沉积温度下SiC涂层的晶型结构。

2 结果与讨论

2.1 SiC的沉积速率

2.1.1 不同温度下SiC的沉积速率

图1(a)为压力为10 kPa、滞留时间为0.2 s、MTS-H₂-N₂摩尔比为1.0:4.0:2.5时,不同沉积温度下SiC的沿程沉积速率曲线。在850-1000℃范围内,随着温度的升高,气相反应加快,SiC的沉积速率逐渐增大,沉积过程受表面化学反应控制^[16]。随着距气体入口处距离的增加,在某一沉积温度下,SiC的沿程沉积速率呈现先增后减的趋势。一方面,MTS受热不断分解,气相中利于沉积的中间活性组分逐渐积累,表面反应速率逐渐增大;另一方面,随着沉积的进行,抑制SiC沉积的气相产物HCl也越来越多。同时,沉积基底和反应器内壁也消耗了大量的中间组分,导致沿气流方向的沉积速率又开始下降^[14]。而且沉积温度越高,沿程速率的变化趋势和波动性越明显,因为在较高的温度下,气相反应更加剧烈,多种气相组分此消彼长,呈现气相的多重稳态性,导致后续的表面反应波动性较大。沉积温度为1050℃时,气相前驱体在达到沉积表面之前就已大量消耗,导致SiC表面沉积速率沿气流方向逐渐下降。

图1(b)为不同温度下SiC的平均沉积速率,可以看出,沉积温度超过1000℃,SiC的沉积速率急剧下降,因为前驱物在气相中大量消耗,导致表面沉积速率减小,沉积过程受传质机制控制^[17]。从图2中SiC沉积速率与温度的阿雷尼乌斯关系图得到,SiC沉积总反应的表观活化能约为168.83 kJ/mol。由于SiC沉积过程较为复杂,在900-1000℃范围内,SiC沉积的活化能变化较大,在40-400 kJ/mol之间^[18,19]。这说明温度对SiC沉积速率的影响显著,1000℃时可获得较快的SiC涂层沉积速率。

对于制备纤维增强SiC基复合材料,温度越高,越不利于SiC的化学气相渗透过程。如图3所示,在1000℃时,较快的表面沉积速率导致SiC都沉积在纤维表面,产生结壳,而纤维束间则形成了孔隙。因此,制备均匀致密的纤维增强SiC基复合材料的适宜沉积温度在1000℃以下。

图 1 不同温度下 SiC 的沉积速率(10 kPa, 0.2 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5)

Fig.1 Deposition rate of SiC at different temperatures (10 kPa, 0.2 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5)

图 2 SiC 沉积速率与温度的阿雷尼乌斯关系图

(10 kPa, 0.2 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5)
Fig.2 Arrhenius relationship of the SiC deposition process

(10 kPa, 0.2 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5)

图 3 1000 °C 在纤维束沉积 SiC 陶瓷的形貌

(10 kPa, 0.2 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5)
Fig.3 Morphology of the SiC ceramics in the fiber bundle deposited at 1000 °C (10 kPa, 0.2 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5)

2.1.2 不同反应物分压下 SiC 的沉积速率

将 MTS 与 H₂ 看作为一个整体，因为 H₂ 不仅作为载气，还影响 MTS 在气相中的分解以及后续的表面反应。从图 4 看出，P(MTS+H₂)在 15 kPa 之前，分压越大，反应物浓度越高，气相反应越剧烈，SiC 表面沉积速率随 P(MTS+H₂)的提高明显

增大，沉积过程为气相前驱体在表面活性位的吸附控制。但 P(MTS+H₂)在 15-20 kPa 时，SiC 表面沉积速率趋于平稳，此阶段的沉积为表面活性位饱和吸附过程。P(MTS+H₂)达到 20 kPa 以后，SiC 表面沉积速率随 P(MTS+H₂)的提高有增大的趋势，说明沉积过程逐渐由表面活性位饱和吸附向形核长大过程转变，SiC 的核心不断在表面形成，小晶粒之间不断融合长大，造成 SiC 沉积速率的显著增大。

图 4 不同 P(MTS+H₂)下 SiC 的沿程沉积速率

(1000 °C, 30 kPa, 0.2 s, n(MTS) : n(H₂)=1 : 4)
Fig.4 Deposition rates of SiC in the gas flow direction at various P(MTS+H₂) (1000 °C, 30 kPa, 0.2 s, n(MTS) : n(H₂)=1 : 4)

反应物分压主要影响基底表面吸附，较高的反应物分压(15-20 kPa)会导致表面活性位饱和吸附，这有利于 SiC 涂层的制备。对于制备均匀致密的纤维增强 SiC 基复合材料，为了有利于气体分组向纤维内部扩散，应选取较低的反应物分压(10-15 kPa)。过高的反应物分压则会导致基底表面结壳。

2.1.3 不同滞留时间下 SiC 的沉积速率

MTS 沉积为 SiC 的过程中，HCl 作为气相副产物会抑制 SiC 的形成^[20]。从图 5 可以看出，随

着反应滞留时间的延长,气相中的 HCl 越来越多,可以发生沉积的活性物质也逐渐消耗,导致沉积速率减小。在其他沉积条件一致的情况下,气体在沉积区域内滞留时间越长,则气体流量越小,滞留边界层的厚度也越大,这将减缓气相反应物向沉积基底的扩散,不利于沉积的进行,从而也会导致 SiC 沉积速率的下降。

图 5 不同滞留时间下 SiC 的沿程沉积速率 (1000 °C, 30 kPa, n(MTS) : n(H₂)=1 : 4)

Fig.5 Deposition rates of SiC in the gas flow direction at different residence times (1000 °C, 30 kPa, n(MTS) : n(H₂)=1 : 4)

因此,可以采用较高的滞留时间(0.6-1.0 s)制备均匀的 SiC 涂层。低滞留时间(0.4-0.6 s),有利于制备均匀致密的纤维增强 SiC 基复合材料。

2.2 SiC 涂层的微观结构

从图 6 看出,纤维表面的 SiC 涂层相对平整,没有明显空隙形成,但沉积温度越高, SiC 颗粒之间的结合越疏松,涂层表面越粗糙;因为在越高的温度下, SiC 沉积速率越快, SiC 颗粒的形核速率也越快,没有充分的时间完成小颗粒团聚长大的过程^[21]。从图 6 中 SiC 涂层的颗粒团聚处可以看出,沉积的 SiC 颗粒表现为半球菜花型的颗粒,表明 SiC 的沉积为液滴凝固生长过程^[22]。低温下的 SiC 沉积过程由表面反应控制,气相前驱体分子可在表面连续形核,而表面的吸附分子在低温下迁移能力差,便向各方向生长出半球形^[23]。1000 °C 以下可获得较为均匀致密的 SiC 涂层。图 7 为不同沉积温度下 SiC 涂层的 X 射线衍射图谱,在 2θ 为 35 °、60 °、72 °和 75 °左右出现的峰分别对应于 β-SiC 中(111)、(220)、(311)和(222)晶面的衍射峰,表明此实验中沉积得到的 SiC 为 β 型。

2.3 MTS+H₂ 体系生长 SiC 的热解过程

MTS 受热分解并在固体基体上沉积为 SiC 的过程包含 MTS 在气相中的热解、气相向固体表面的扩散、气相在固体表面的吸附、表面反应以及气相在固体表面的解吸附,此过程可由图 8 表示。MTS 并非直接脱出 H 和 Cl 元素生成 SiC,而是在热激活作用下,75%的 MTS 分子中首先发生 Si-C 键断裂形成 CH₃ 和 SiCl₃ 自由基。

图 6 不同沉积温度下 SiC 纤维表面 SiC 涂层的 SEM 图像(10 kPa, 0.5 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5): (a) 850 °C; (b) 900 °C; (c) 950 °C; (d) 1000 °C; (e) 1050 °C

Fig.6 SEM images of SiC coatings on SiC fibers surface under various deposition temperatures (10 kPa, 0.5 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5): (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C and (e) 1050 °C

图 7 不同沉积温度下 SiC 纤维表面 SiC 涂层的 X 射线衍射图谱(10 kPa, 0.5 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5)
Fig.7 XRD patterns of the SiC coatings on SiC fibers at different deposition temperatures (10 kPa, 0.5 s, n(MTS) : n(H₂) : n(N₂)=1.0 : 4.0 : 2.5)

CH₃ 和 SiCl₃ 自由基再与体系中大量存在的 MTS 和 H₂ 发生反应, 生成一系列含有 Si 和 C 的氯硅烷化合物和烷烃化合物^[24]。这些化合物逐渐向沉积基底表面扩散, 并脱除 Cl 元素和 H 元素, 占据表面 Si 和 C 活性位, 从而生长为 SiC。

烷烃化合物存在三种主要生成路径: (1)CH₃ 脱除一个 H 原子形成 CH₂; (2)CH₃ 与气相中存在的 H₂ 反应形成 CH₄; (3)CH₃ 发生自身加成反应形成 C₂H₆, C₂H₆ 与 H₂ 反应并逐渐形成 C₂H₂。此外, C₂H₅、C₂H₄、C₂H₃ 会在形成 C₂H₂ 的过程中产生。

如图 7 所示, 在温度逐渐升高的过程中, 由 CH₃ 自由基生成 CH₄ 并逐渐生成 C₂H₂ 是烷烃化合物产生的主要路径。氯硅烷化合物存在两种主要生成路径: (1)由 SiCl₃ 自由基生成 SiCl₄; (2)由 SiCl₃ 自由基先生成 SiHCl₃, 随着温度升高, SiHCl₃ 逐渐消耗并形成 SiCl₂。

在 MTS 热解过程中, 主要的气相组分为 CH₄、C₂H₂、SiCl₂、SiCl₄ 和 SiHCl₃。除了未反应的 MTS、H₂ 和气相副产物 HCl, 温度在 1100 K 以下时, CH₄、SiCl₄ 和 SiHCl₃ 是主要的气相产物^[25], 而高温下 SiC 的沉积主要依赖于 C₂H₂^[26]和 SiCl₂ 这两种组分。MTS 的热解过程决定了可沉积为 SiC 的气相组分的浓度, 对于 SiC 的化学气相沉积过程起到十分关键的作用。

3 结论

本文主要以 MTS-H₂-N₂ 为气相前驱体, 采用化学气相沉积工艺制备 SiC 陶瓷。研究了沉积工艺参数对 SiC 沉积速率以及 SiC 涂层微观结构的影响, 并建立了由 MTS 沉积为 SiC 的热解过程, 分析了不同温度下相关气相组分的变化。

基于沉积温度、反应物(MTS+H₂)分压和滞留时间对 SiC 沉积速率的影响分析, 沉积温度为 850-1000 °C, SiC 化学气相沉积过程主要受表面反应控制, SiC 沉积总反应的表观活化能约为 168.83

图 8 SiC 化学气相沉积过程示意图^[27,28]
Fig.8 Schematic of chemical vapor deposition process to deposit the SiC^[27,28]

kJ/mol; 1000 °C以上, 沉积过程受传质机制控制。MTS+H₂分压小于 20 kPa 时, SiC 沉积表现为表面活性位吸附过程; MTS+H₂分压大于 20 kPa 时, SiC 沉积表现为形核生长过程。随着滞留时间的延长, 由于前驱体的消耗和抑制沉积的 HCl 气体的增多, SiC 沉积速率逐渐下降。

采用化学气相沉积工艺所制备的 SiC 涂层致密光滑, 表面形貌呈菜花状半球形, 其晶型为 β-SiC。

在此基础上, 结合相关文献中提到的 MTS 热解过程中主要的气相组分, 建立了 SiC 的化学气相沉积过程, SiC 沉积过程中主要气相组分在低温下主要是 CH₄、SiCl₄ 和 SiHCl₃, 高温下主要是 C₂H₂ 和 SiCl₂。

参考文献:

- [1] PIERSON H O. Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications [M]. William Andrew, 1999.
- [2] SCHLICHTING J. Chemical vapor deposition of silicon carbide [J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1980, 12(4): 196-200.
- [3] JONG F D, MEYYAPPAN M. Numerical simulation of silicon carbide chemical vapor deposition [J]. Diamond & Related Materials, 1996, 5(2): 141-150.
- [4] JACOBSON N S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments [J]. Ordnance Materielence & Engineering, 1995, 76(1): 3-28.
- [5] HE X B, ZHANG X M, ZHANG C R, et al. Carbon-fiber-reinforced silicon carbide composites [J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(5): 417-419.
- [6] EVANS A G. Perspective on the development of high-toughness ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 73(2): 187-206.
- [7] MOTOJIMA S, HASEGAWA M. Chemical vapor deposition of SiC layers from a gas mixture of CH₃SiCl₃+H₂(+Ar), and effects of the linear velocity and Ar addition [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 1990, 8(5): 3763-3768.
- [8] MINATO K, FUKUDA K. Chemical vapor deposition of silicon carbide for coated fuel particles [J]. Journal of Nuclear Materials, 1987, 149(2): 233-246.
- [9] TSUI P, SPEAR K E. A morphological study of silicon carbide prepared by chemical vapor deposition [M]. Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics, Springer US, 1984.
- [10] VAN KEMENADE A W C, STEMFOORT C F. On the formation of β-SiC from pyrolysis of CH₃SiCl₃ in hydrogen [J]. Journal of Crystal Growth, 1972, 12(1): 13-16.
- [11] HEINRICH J. Untersuchungen zur thermolyse der CVD-precursor renmethyltrichlorsilan undtrimethoxyboran [D]. Ph.D., Thesis, Fakultätfür Naturwissenschaften, University Chemnitz, 2000.
- [12] PEDERSEN H, LEONE S, KORDINA O, et al. Chloride-based CVD growth of silicon carbide for electronic applications [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(4): 2434-2453.
- [13] LANGLAIS F, PREBENDE C, TARRIDE B, et al. On the kinetics of the CVD of Si from SiH₂Cl₂/H₂ and SiC from CH₃SiCl₃/H₂ in a vertical tubular hot-wall reactor [J]. Journal of Geology, 1989, 12(C-5): 40-42.
- [14] LESPIAUX D, LANGLAIS F, NASLAIN R, et al. Chlorine and oxygen inhibition effects in the deposition of SiC-based ceramics from the Si-C-H-Cl system [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15(1): 81-88.
- [15] PAPASOULIOTIS G D, SOTIRCHOS S V. Cheminform abstract: hydrogen chloride effects on the CVD of silicon carbide from methyltrichlorosilane [J]. ChemInform, 1998, 4(6): 235-246.
- [16] 卢翠英, 成来飞, 赵春年, 等. 温度对化学气相沉积碳化硅涂层的影响[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(4): 575-578.
- [17] LU C Y, CHENG L F, ZHAO C N, et al. Materials Science & Technology, 2010, 18(4): 575-578.
- [18] FIGUERAS A, GARELIK S, RODRIGUEZ-CLEMENTE R, et al. A Morphological and structural study of SiC layers obtained by LPCVD using tetramethylsilane [J]. Journal of Crystal Growth, 1991, 110(3): 528-542.
- [19] GEORGE D P, STRATIS V S. Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane [J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(8): 3397-3409.
- [20] LOUMAGNE F, LANGLAIS F, NASLAIN R, et al. Physicochemical properties of SiC-based ceramics deposited by low pressure chemical vapor deposition from CH₃SiCl₃, H₂ [J]. Thin Solid Films, 1995, 254(254): 75-82.

- [20] BESMANN T M, SHELDON B W, III T S M, et al. Depletion effects of silicon carbide deposition from methyltrichlorosilane [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 75(10): 2899-2903.
- [21] 刘荣军, 张长瑞, 周新贵, 等. 低温化学气相沉积 SiC 涂层沉积机理及微观结构. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(1): 15-19.
- LIU R J, ZHANG C R, ZHOU X G, et al. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2004, 22(1): 15-19.
- [22] XU Y, CHENG L, ZHANG L, et al. Morphology and growth mechanism of silicon carbide chemical vapor deposited at low temperatures and normal atmosphere [J]. *Journal of Material science*, 1999, 34 (3): 551-555.
- [23] BUCHANAN F J, LITTLE J A. The growth and morphology of chemically vapour deposited silicon carbide coatings on carbon-carbon composites [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1991, 46(2): 217-226.
- [24] 卢翠英, 成来飞, 赵春年, 等. MTS/H₂ 体系 CVD SiC 的气相分析. *无机材料学报*, 2010, 25(8): 845-850.
- LU C Y, CHENG L F, ZHAO C N, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(8): 845-850.
- [25] BESMANN T M, JOHNSON M L. Kinetics of the low-pressure chemical vapor deposition of silicon carbide [C]//*Ceramic Materials and Components for Engines, Proceedings of the International Symposium*. 1989: 443-56.
- [26] KUO D H, CHENG D J, SHYY W J, et al. The effect of CH₄ on CVD β-SiC growth [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(11): 3688-3692.
- [27] OSTERHELD T H, ALLENDORF M D, MELIUS C F. Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(28): 6995-7003.
- [28] ALLENDORF M D, MELIUS C F. Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si-C-Cl-H system [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97: 720-725.