

# Contraintes résiduelles dans les céramiques SiC-Si-(B)

F. Rakotovao, G. Couégnat, G. Chollon

Laboratoire des Composites Thermostructuraux, Pessac

<http://www.lcts.u-bordeaux.fr/> [chollon@lcts.u-bordeaux.fr](mailto:chollon@lcts.u-bordeaux.fr)

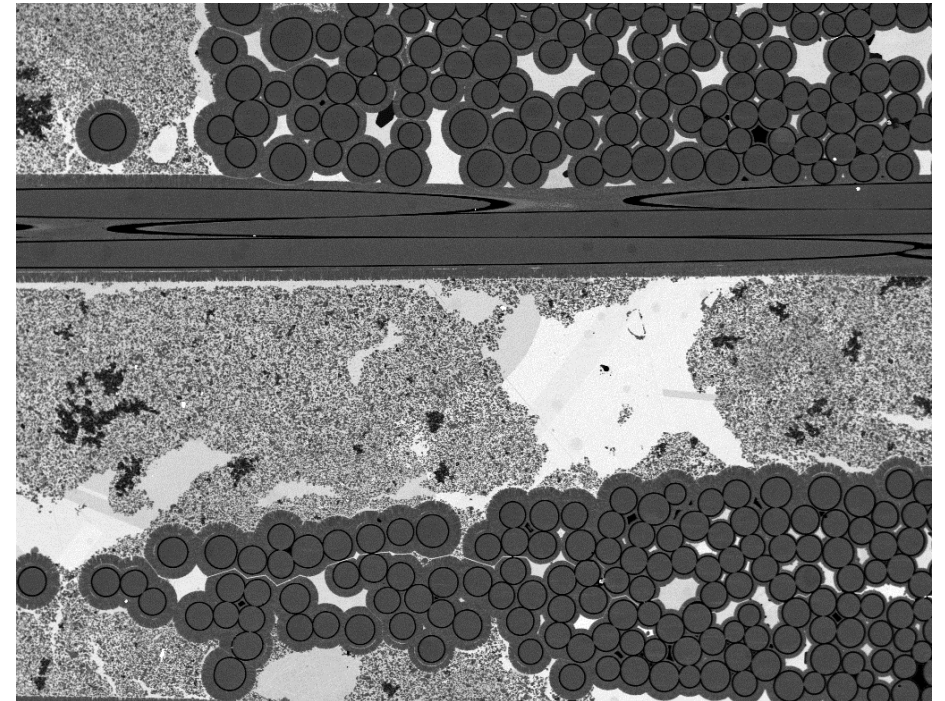
# Le contexte: les moteurs aéronautiques

## Les matériaux: les composites à matrice céramique SiC/SiC

### LEAP technology for performance & durability



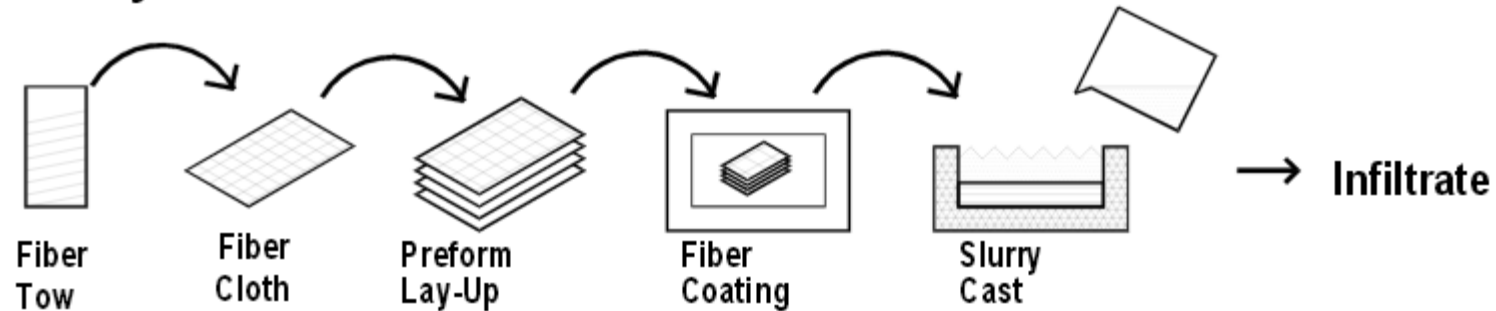
Schéma d'un moteur LEAP



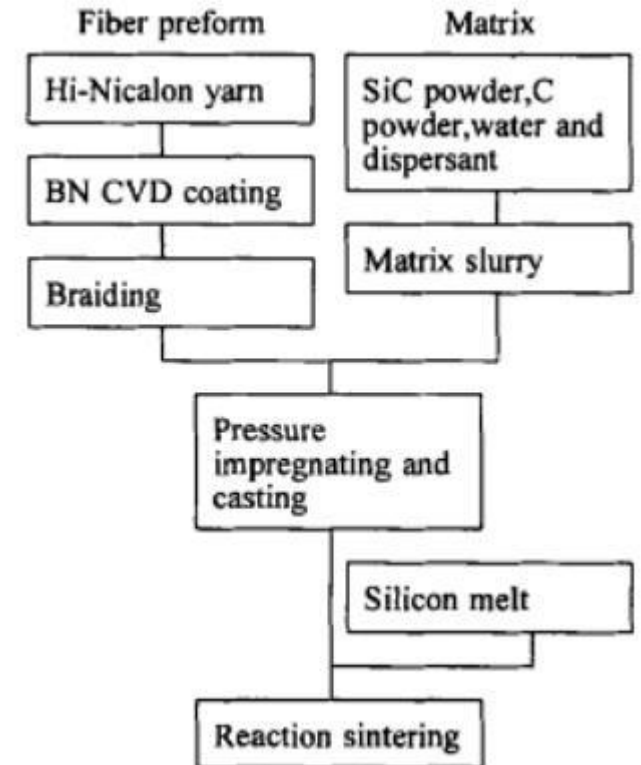
Composite SiC/SiC

# Le procédé d'élaboration: infiltration de Si liquide (MI)

## Slurry Cast MI



Infiltration de Si pur ou d'alliage Si-B



# La problématique: évaluer les contraintes résiduelles

Procédé MI → silicium résiduel

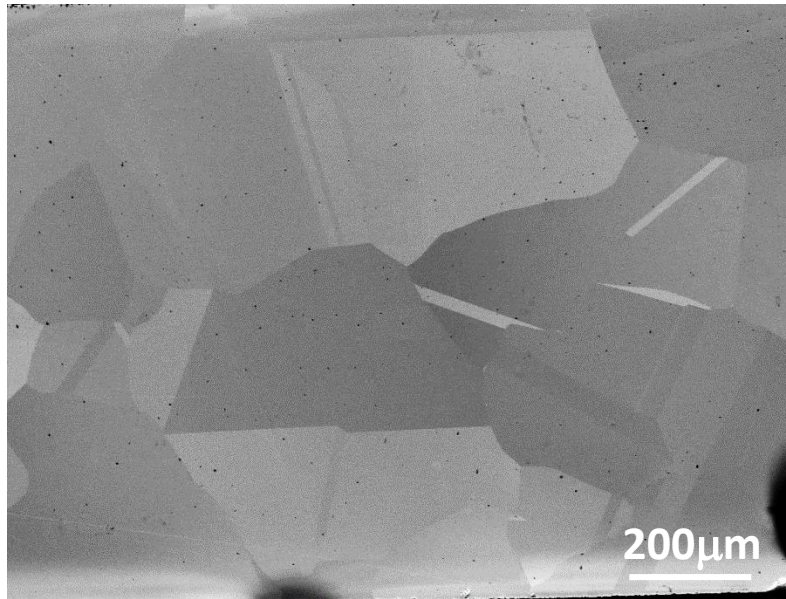
Différence de CTE et de module entre SiC et Si  
Expansion volumique du Si à la solidification (9%vol)

} → contraintes résiduelles ?

Influence du comportement visqueux du Si (relaxation) ?

# Les matériaux de l'étude: Si, SiC-Si, Si-B, SiC-Si-B

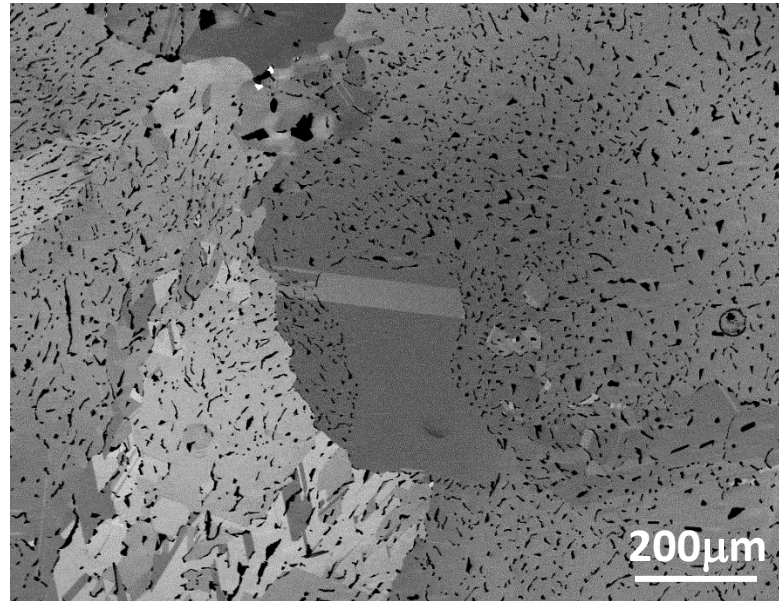
Si



Si 99,9999%, fondu en creuset  
graphite revêtu BN

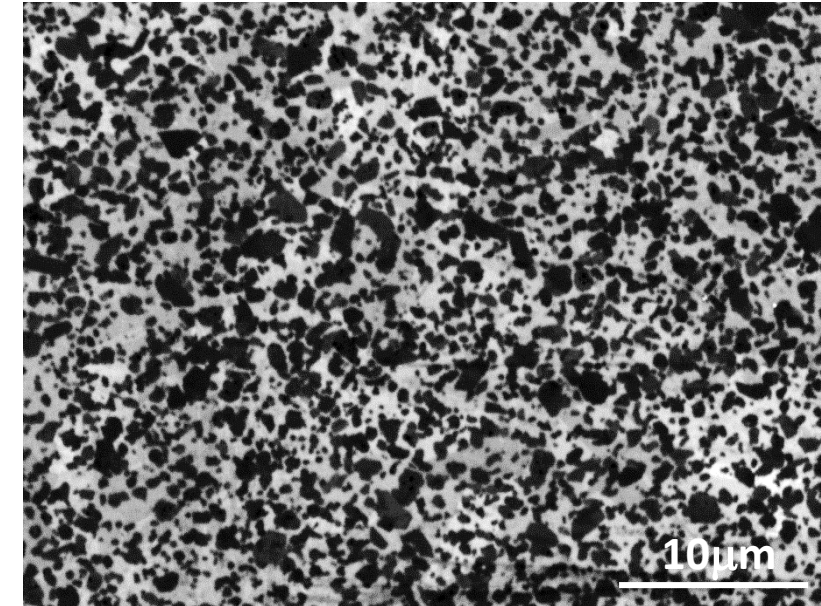
Contrainte nulle

Si-B



Si + B, id.  
(à  $T_{amb}$ :  $SiB_3$ )

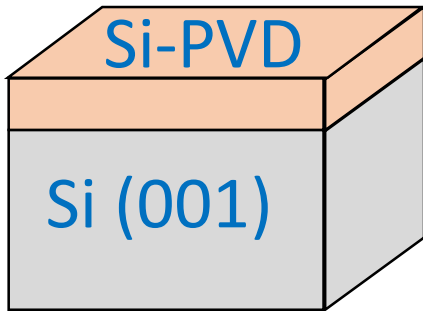
SiC-Si ou SiC-Si-B



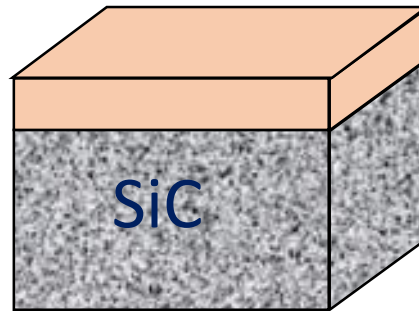
SiC imprégné de Si ou Si-B  
( $\approx 50\%$  vol. de SiC)

Contraintes résiduelles SiC vs Si?

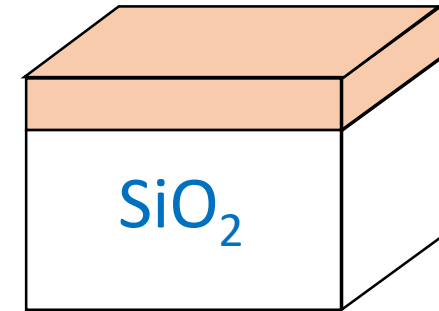
# Couches minces modèles et effet d'une trempe de SiC-Si



$$\alpha_{\text{Si-PVD}} \approx \alpha_{\text{Si (001)}}$$

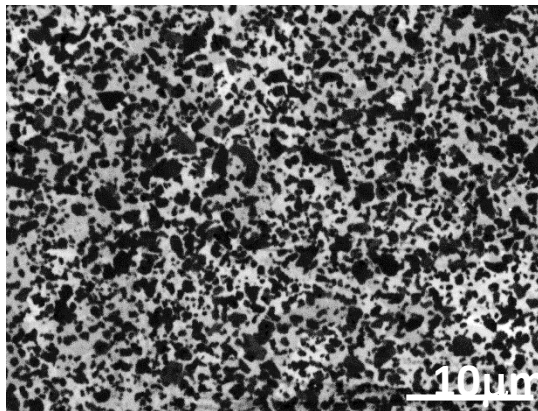


$$\alpha_{\text{Si-PVD}} < \alpha_{\text{SiC}}$$



$$\alpha_{\text{Si-PVD}} > \alpha_{\text{SiO}_2}$$

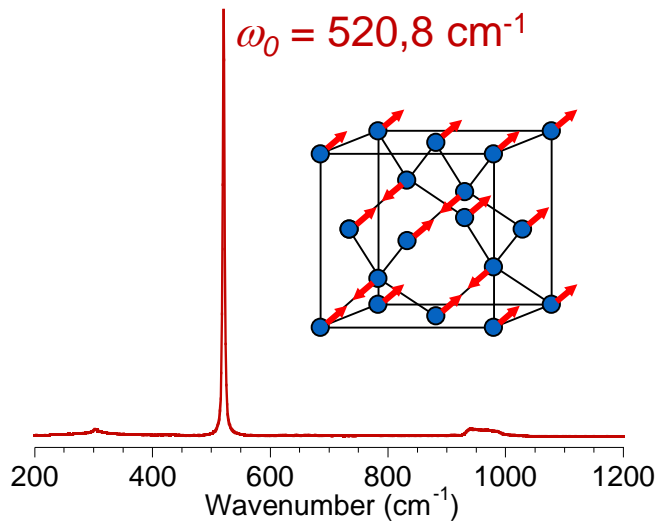
Couches minces PVD de Si pur recuit sur substrats plans:  $\Delta\alpha \rightarrow$  contraintes thermiques ?



SiC-Si

Trempe thermique: limite les déformations visqueuses du Si  
 $\rightarrow$  contraintes résiduelles  $\nearrow$  ?

# Mesure des contraintes dans Si par spectroscopie Raman: principe



Si à  $\sigma = 0$ : structure diamant ( $O_h$ ). A  $\mathbf{q} \approx 0$ :  
phonon triplement dégénéré:  $\omega_i = \omega_0$

Si à  $\sigma \neq 0$ : distorsion de la maille  $\rightarrow$  levée de dégénérescence:  $\omega_i \neq \omega_0$

$$\Delta\omega_i = \omega_i - \omega_0 = C \cdot \sigma$$

$C = f$  (matériau + config exp):

- $S_{ij}$ , potentiel de déformation du phonon:  $p, q, r$
- orientation du cristal, polarisation, état de contrainte

# Mesure des contraintes dans Si par spectroscopie Raman: exemples

Anastassakis <sup>a</sup> et al., De Wolf <sup>b</sup>...

Si monocristallin [001]:  $\Delta\omega$  (cm<sup>-1</sup>) = -2,3 ( $\sigma_{11} + \sigma_{22}$ ) - 1,13  $\sigma_{33}$  ( $\sigma_{ij}$  en GPa)

	C (cm <sup>-1</sup> /GPa)	MPa/cm <sup>-1</sup>
Cont. uniaxiale	-2,3	-434
Cont. biaxiale	-4,6 / -4,25 <sup>d</sup>	-217 / -235 <sup>d</sup>
Cont. hydrostatique	-5,7 / -5,2 <sup>c</sup>	-174 / -192 <sup>c</sup>

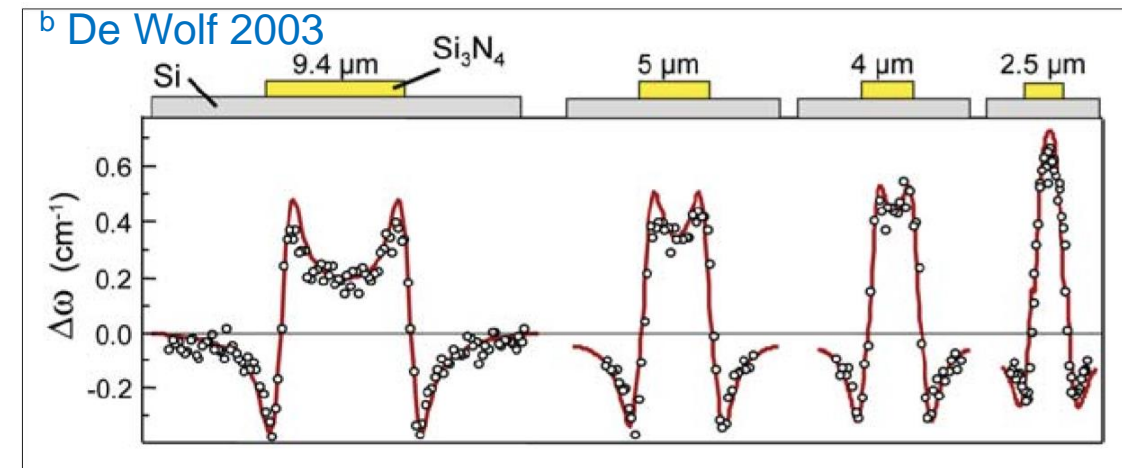


Figure 4.  $\Delta\omega$  (symbols) measured on nitride lines with different widths on Si substrate. The rectangles at the top indicate the position of the lines. See text for details.

<sup>a</sup> E. Anastassakis, A. Cantarero, M. Cardona, *Phys Rev B* 41 (11) (1990) 7529-7535

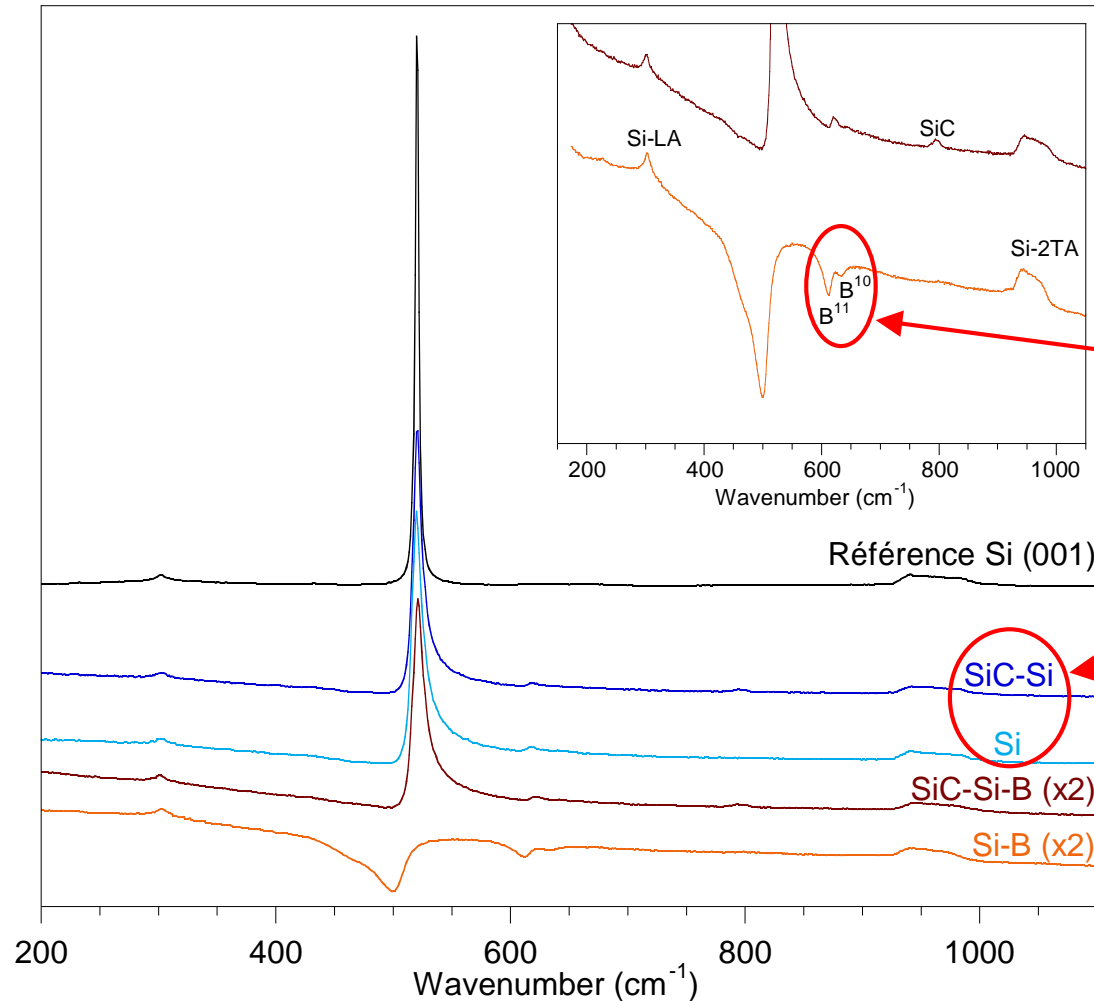
<sup>b</sup> I. De Wolf, *J. App. Phys.* 118 (2015) 053101, *Raman Spec.* 15 (2) (2003) 6-13

<sup>c</sup> B. A. Weinstein, G. Piermarini, *Phys Rev B* 12 (4) (1975) 1172-1186

<sup>d</sup> M. Hecker, L. Zhu, C. Georgi et al. *AIP Conf. Proc.* 931 (2007) 435-444

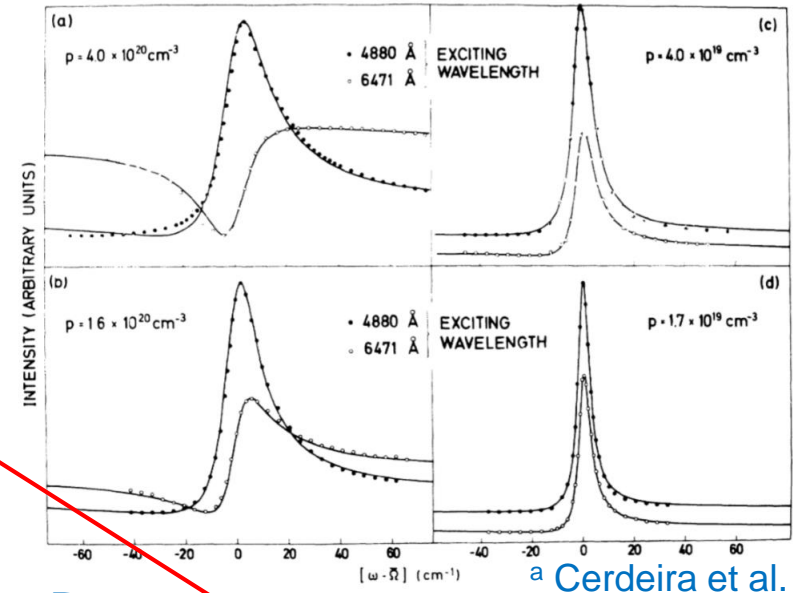


# Spectres Raman des différents échantillons: influence du bore

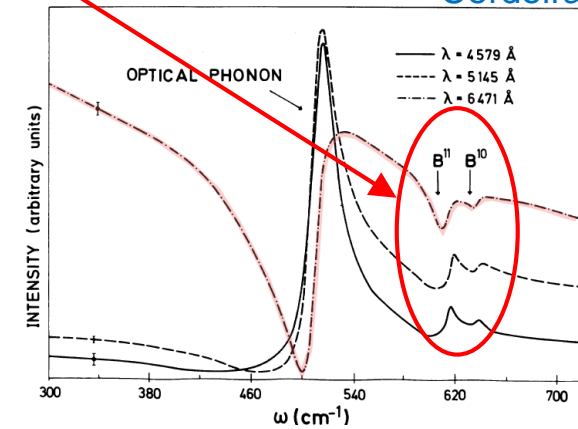


Modes locaux Si-B

Dopage au B par dépôt BN



<sup>a</sup> Cerdeira et al.

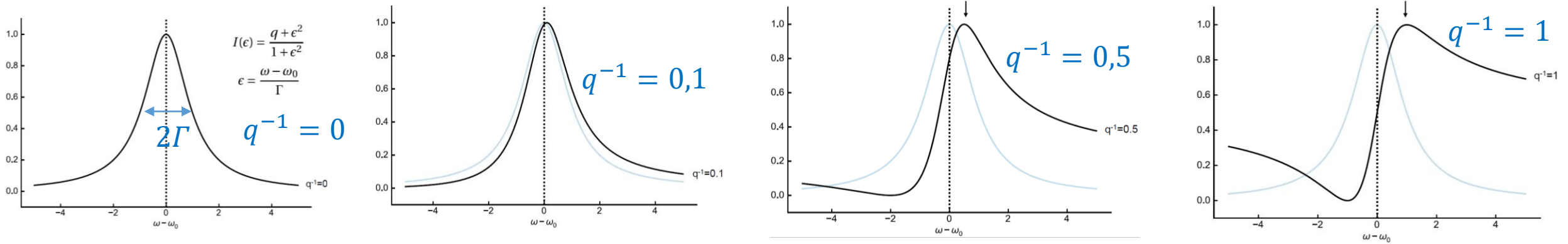


Fond continu + pic asymétrique → effet Fano, qui croît avec  $\lambda$  et le taux de B (dopant  $p$  du Si)

Origine: interaction entre phonon (discret) et transition électronique interbande (continuum)

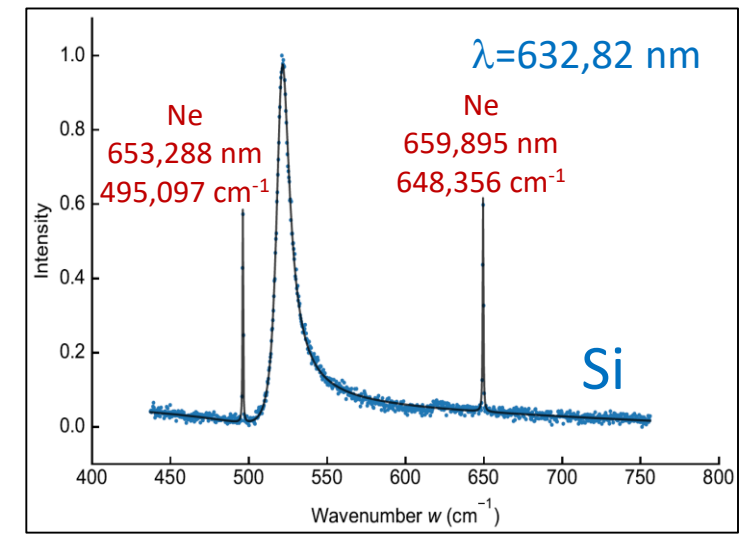
<sup>a</sup> F. Cerdeira, T.A.Fjeldly, M. Cardona, *Phys Rev B* 8 (10) (1973) 4734-4745, *Phys Rev B* 9 (10) (1974) 4344-4350

# Prise en compte de l'effet Fano

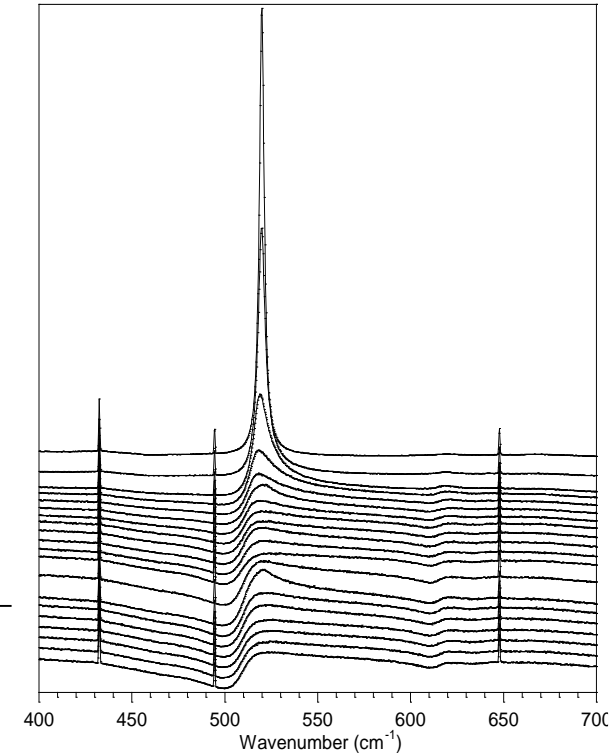
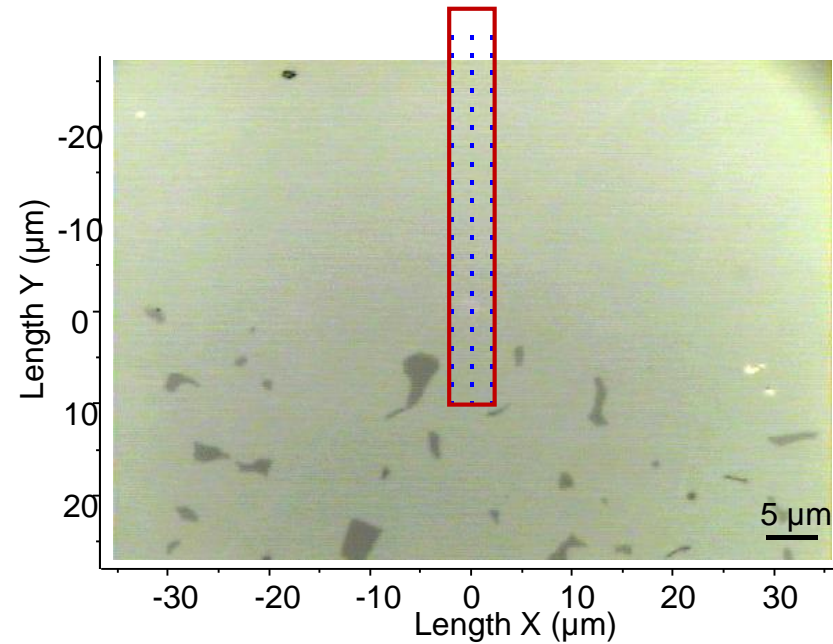
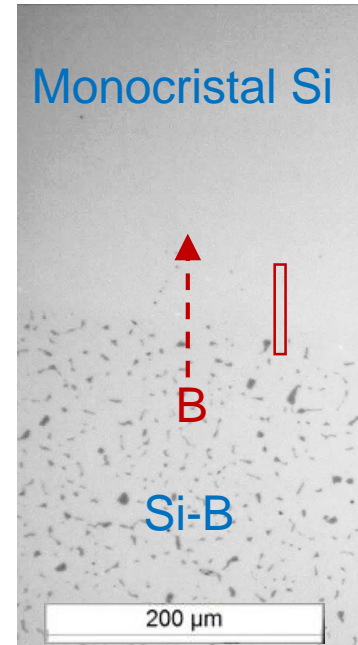
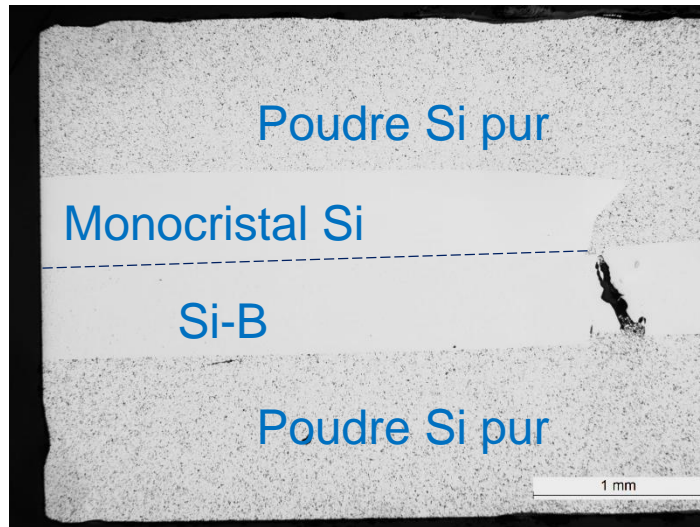


Fonction Fano :  $I(\epsilon) = \frac{(q + \epsilon^2)^2}{1 + \epsilon^2}$  avec  $\epsilon = \frac{\omega - \omega_0}{\Gamma}$

- Paramétrage en position ( $\omega_0$ ), largeur ( $2\Gamma$ ), paramètre Fano ( $1/q$ )
- La déformation et le décalage du maximum augmentent avec  $1/q$
- Etalonnage en fréquence à l'aide d'une lampe Ne
- Ajustement des spectres à l'aide d'un code Python



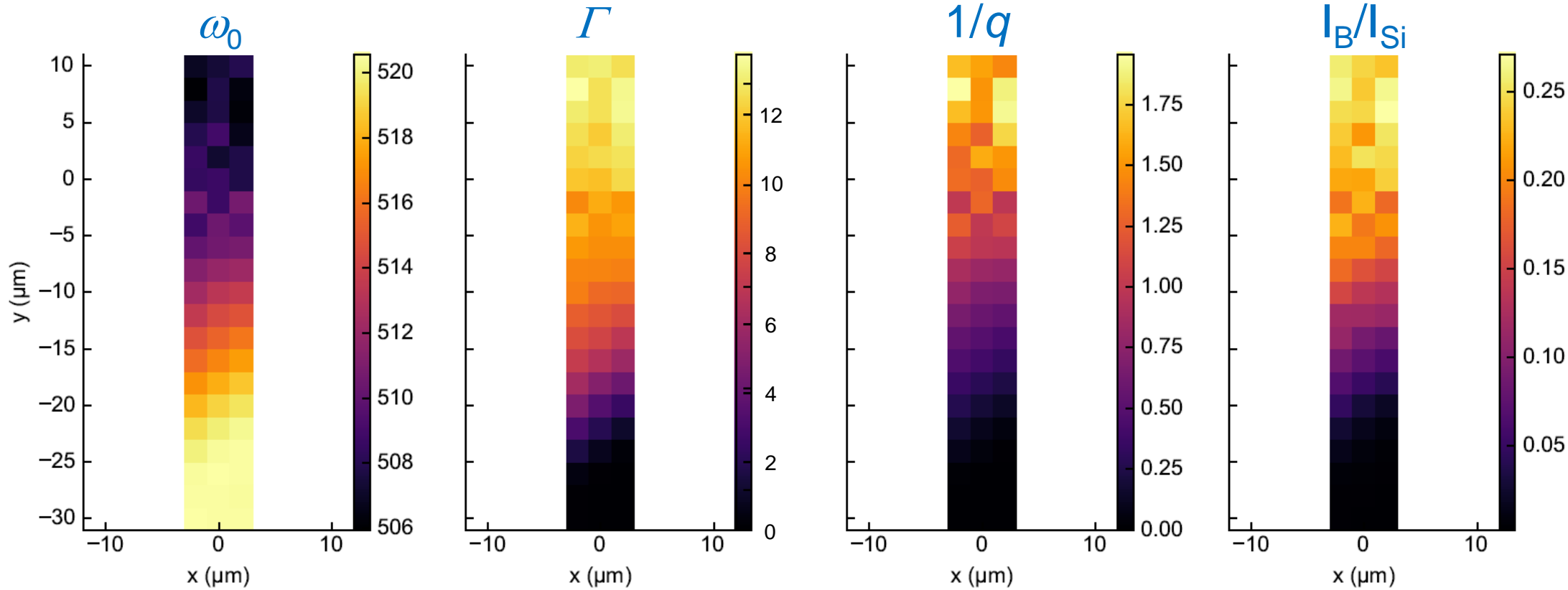
# Ajustement précis et analyse du taux de B: couple de diffusion Si-B/Si



Frittage SPS +THT 1300°C/1h

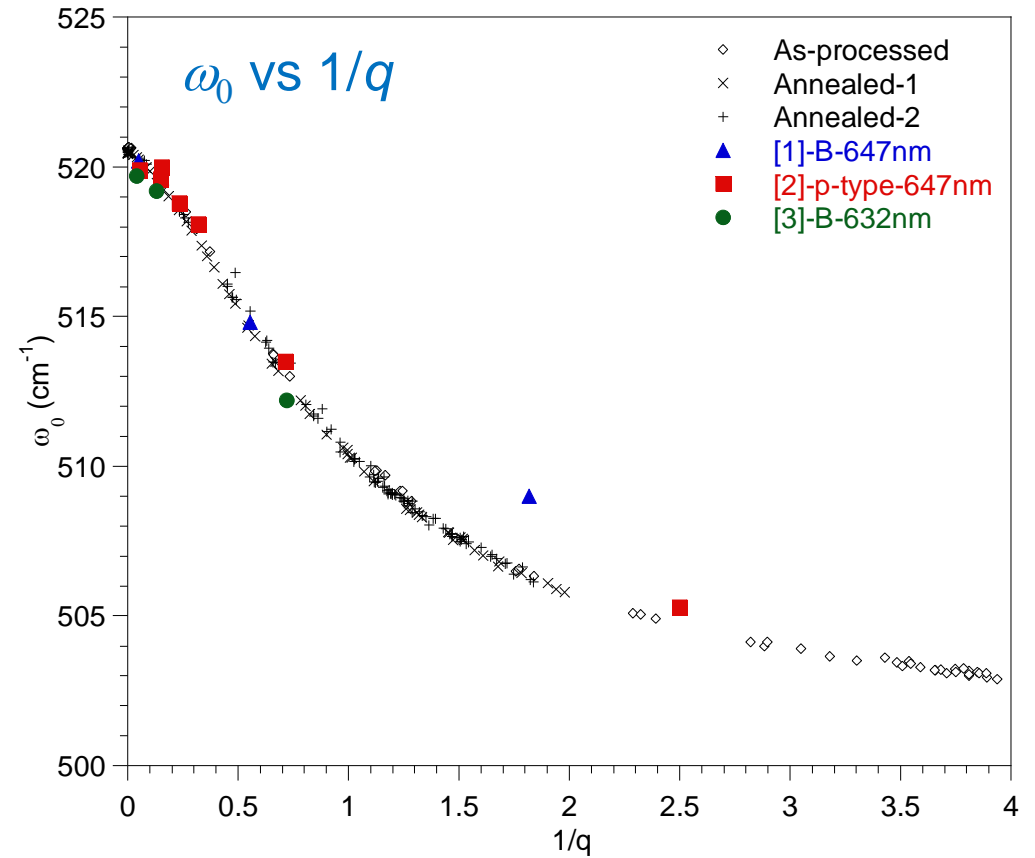
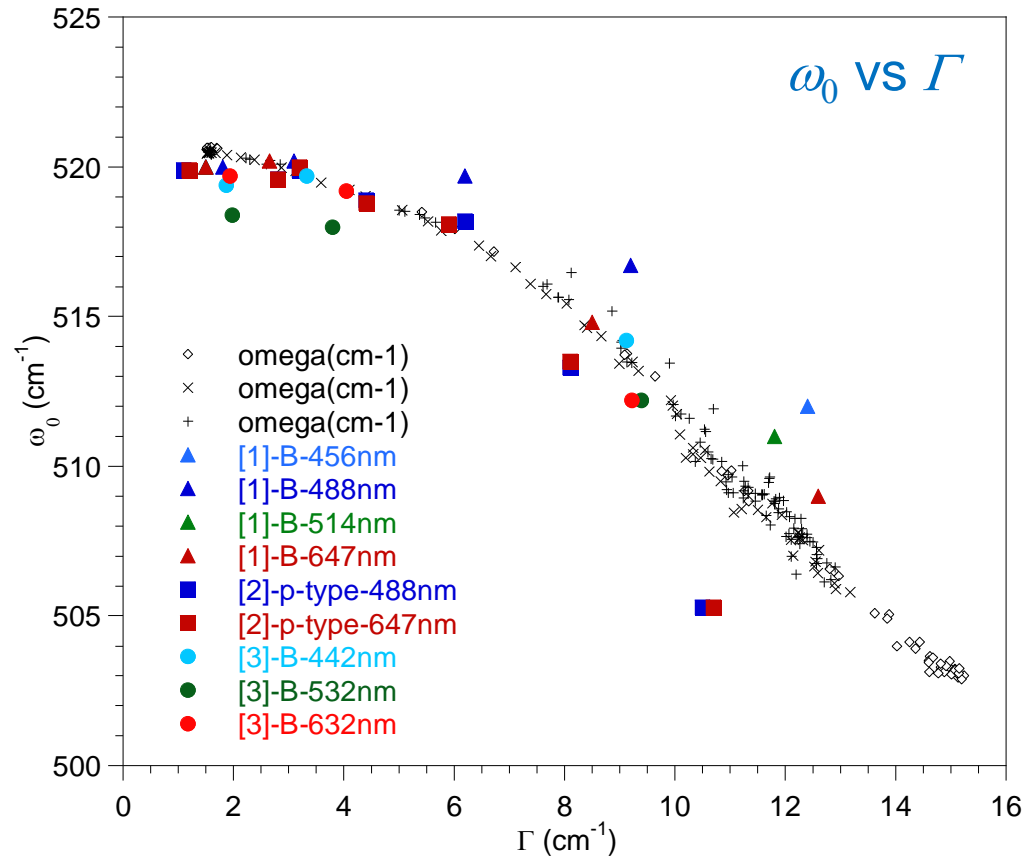
Cartographie Raman

# Ajustement précis et analyse du taux de B: couple de diffusion Si-B/Si



Cartographie Raman + ajustement

# Ajustement précis et analyse du taux de B: couple de diffusion Si-B/Si



Comparaison avec les données de la littérature

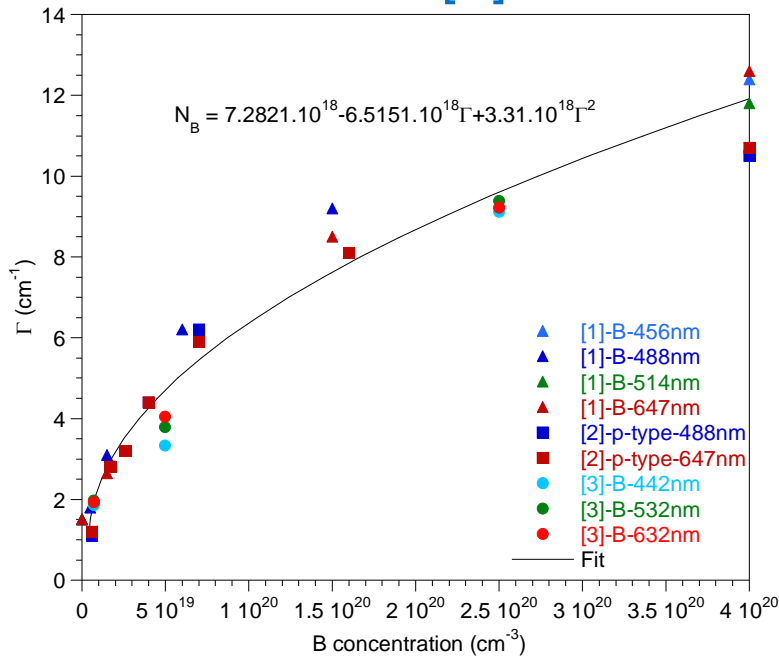
[1] M. Chandrasekar, H.R. Chandrasekar, M. Grimsditch, M. Cardona, *Phys Rev B* 22 (10) (1980) 4825-4833

[2] F. Cerdeira, T.A.Fjeldly, M. Cardona, *Phys Rev B* 8 (10) (1973) 4734-4745

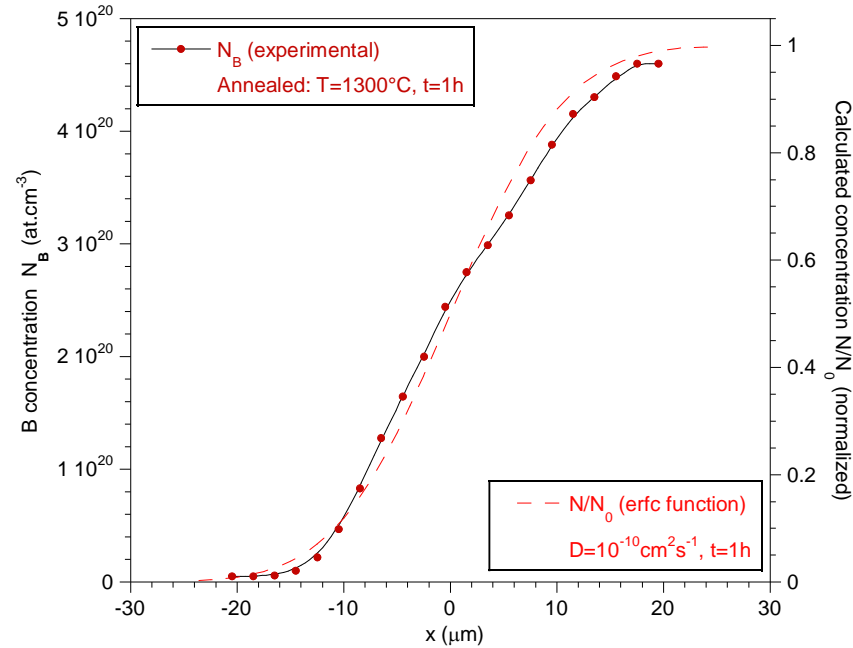
[3] B.G. Burke, J. Chan, K.A. Williams et al., *J. Raman Spec* 41 (2010) 1759-1764

# Ajustement précis et analyse du taux de B: couple de diffusion Si-B/Si

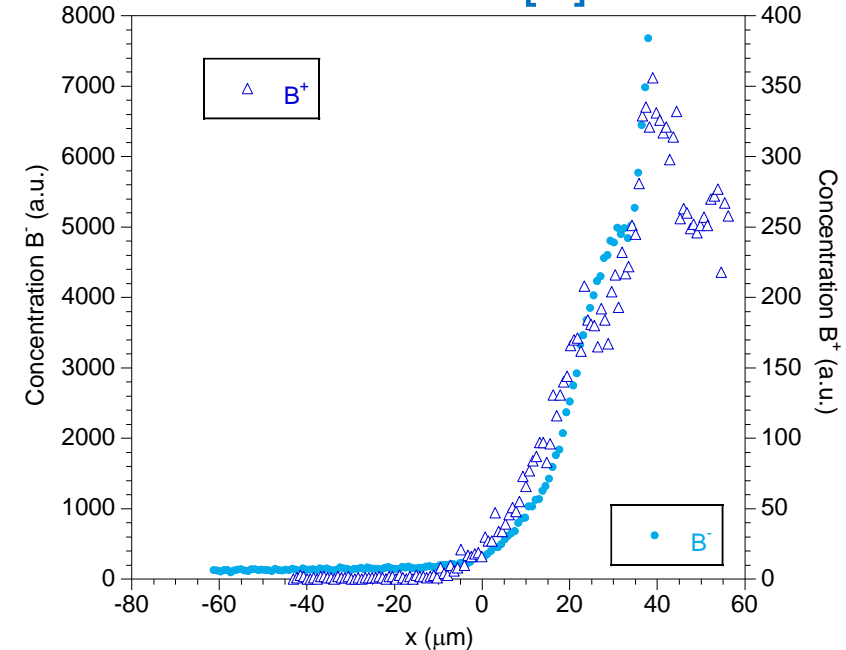
$\Gamma$  vs [B]



Profil Raman:  $\Gamma \rightarrow [B]$  vs  $x$



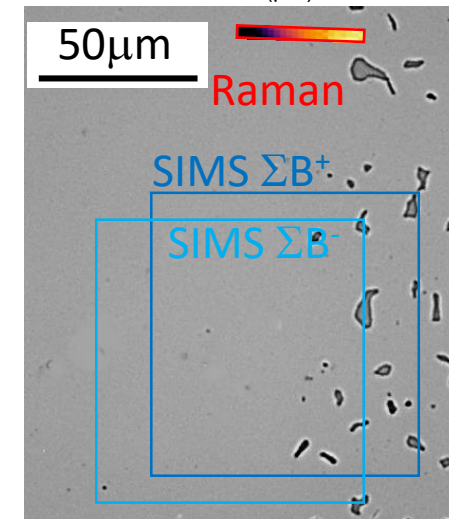
Profil SIMS  $\rightarrow [B]$  vs  $x$



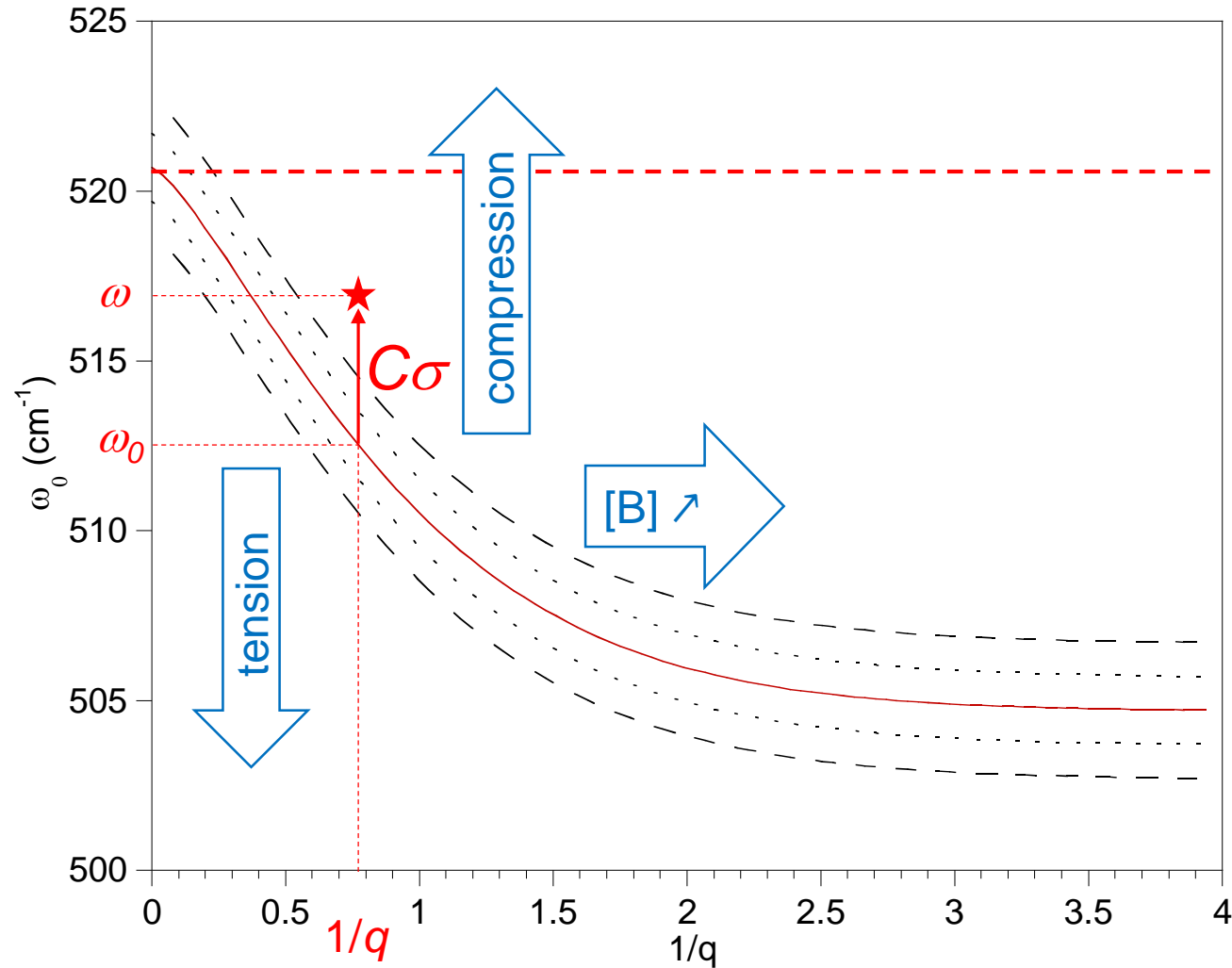
Quantification du B par spectro Raman: littérature, SIMS, ICP-OES...

$0 < \Gamma < 13 \text{ cm}^{-1}$     $0 < 1/q < 2$     $0 < [B] < 1\% \text{ at.}$

- [1] M. Chandrasekar, H.R. Chandrasekar, M. Grimsditch, M. Cardona, *Phys Rev B* 22 (10) (1980) 4825-4833
- [2] F. Cerdeira, T.A.Fjeldly, M. Cardona, *Phys Rev B* 8 (10) (1973) 4734-4745
- [3] B.G. Burke, J. Chan, K.A. Williams et al., *J. Raman Spec* 41 (2010) 1759-1764



# Analyse des contraintes avec prise en compte du taux de B

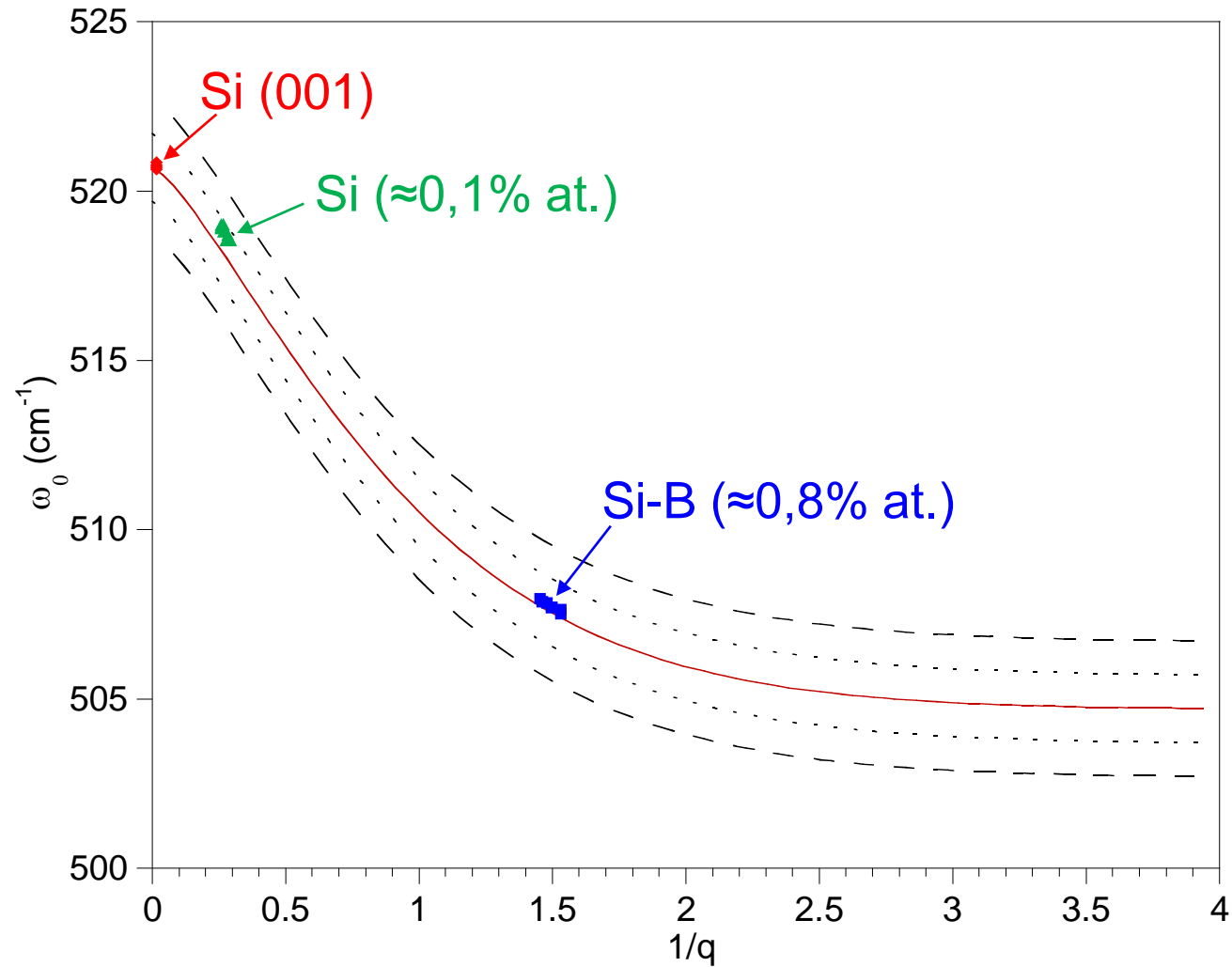


$$\sigma = \frac{\omega - \omega_0(1/q)}{C}$$

1  $\text{cm}^{-1} \approx 200$  MPa  
(biax./hydrostat.)

Courbe maitresse  $\omega_0 = f(1/q)$  à contrainte nulle et  $[B]$  variable

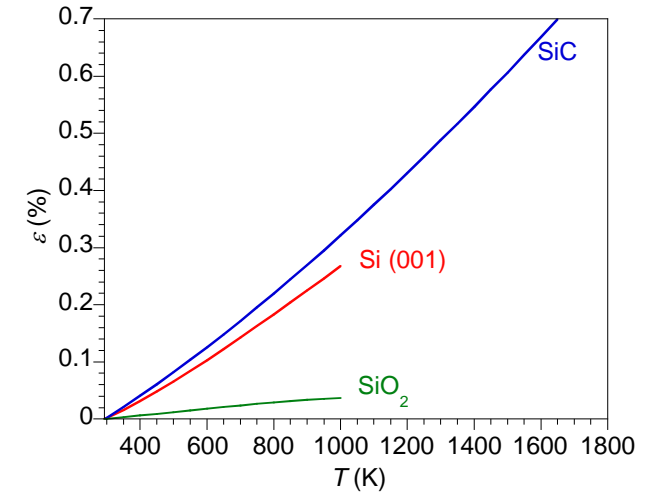
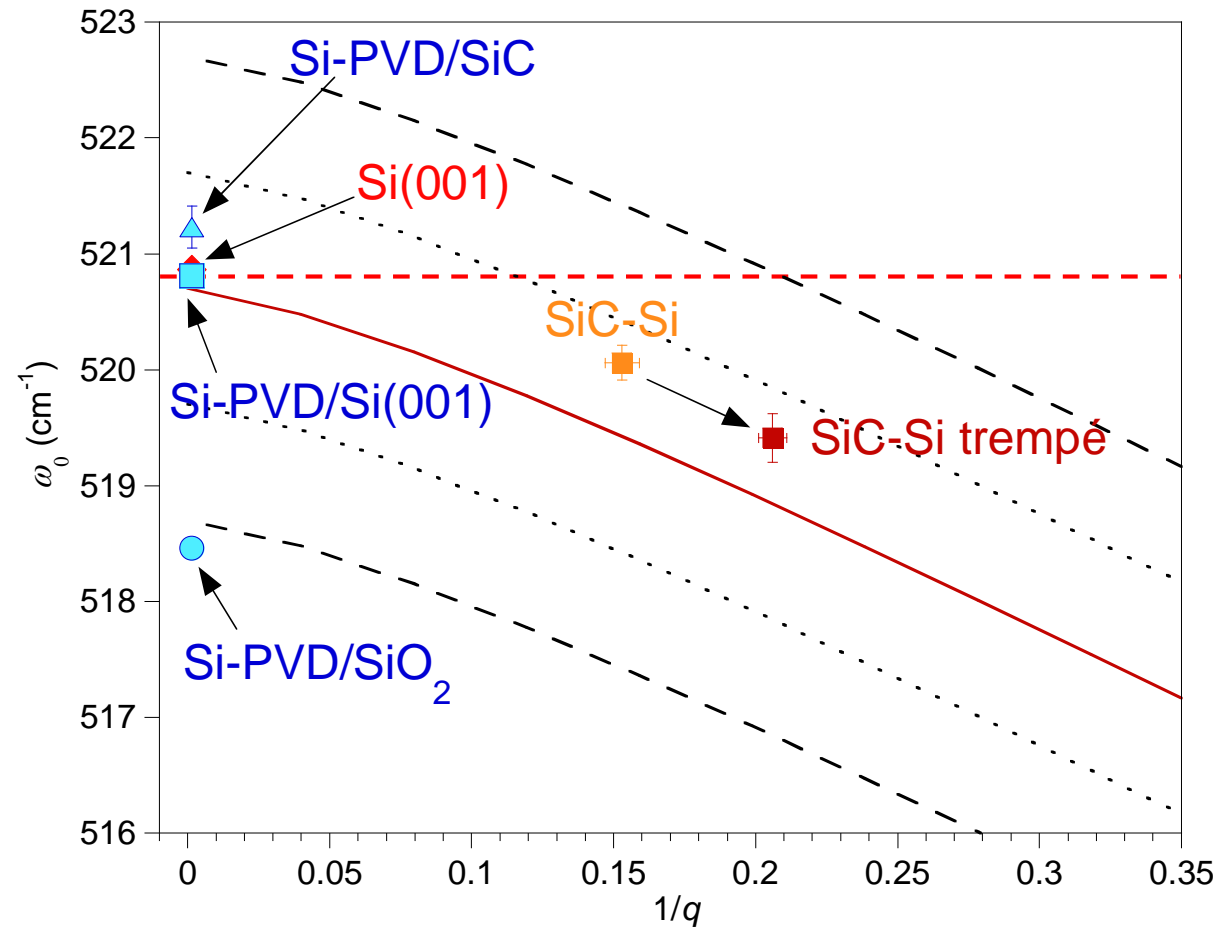
# Analyse des contraintes avec prise en compte du taux de B



Si et alliage Si-B libres de contrainte



# Analyse des contraintes: couches PVD modèles et trempe de SiC-Si



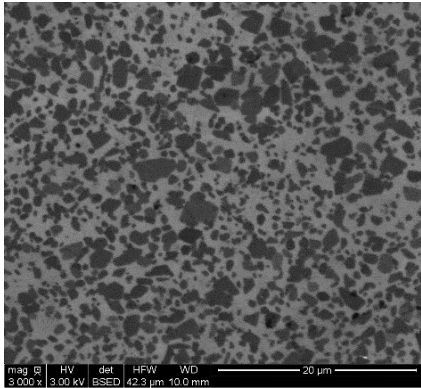
$$\sigma_{T \rightarrow T_{amb}} = E_{film} (\varepsilon_{film} - \varepsilon_{subst}) / (1 - \nu_{film})$$

$$E_{Si} = 160 \text{ GPa}, \nu_{Si} = 0,22$$

Si-PVD: influence du substrat Si(001)  $\approx 0$  MPa, SiC  $\approx -100$  MPa, SiO<sub>2</sub>  $\approx +400$  MPa

SiC-Si: effet du B à considérer absolument !  $\approx -100$  MPa, pas d'effet de la trempe (hormis [B])

# Contraintes locales dans SiC-Si: méthode FFT sur image binarisée



Micrographie MEB

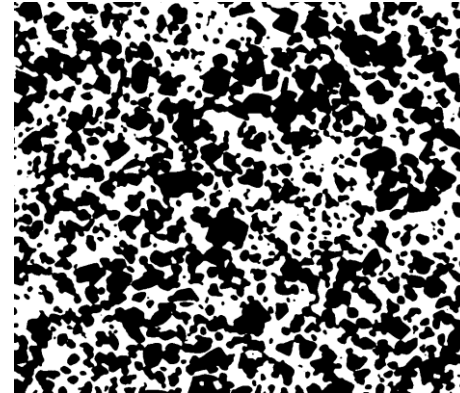
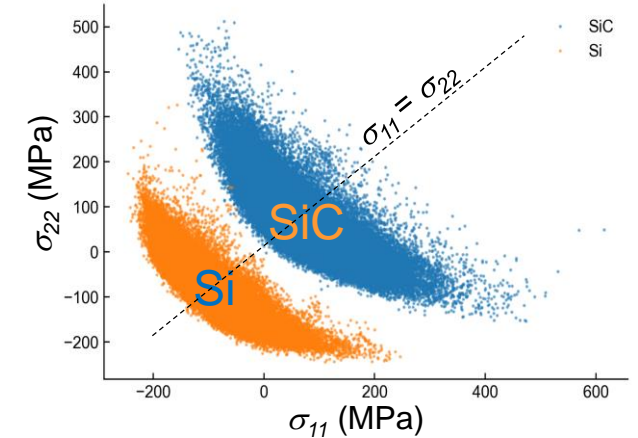
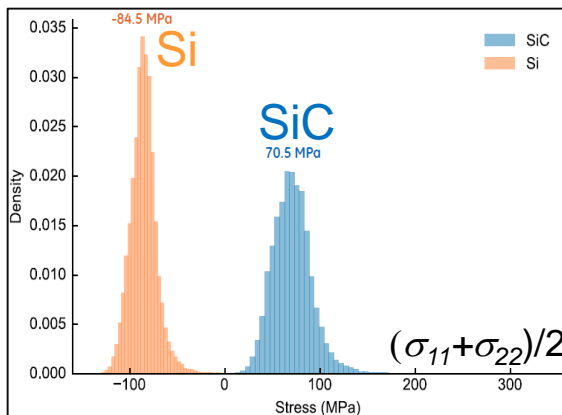


Image segmentée

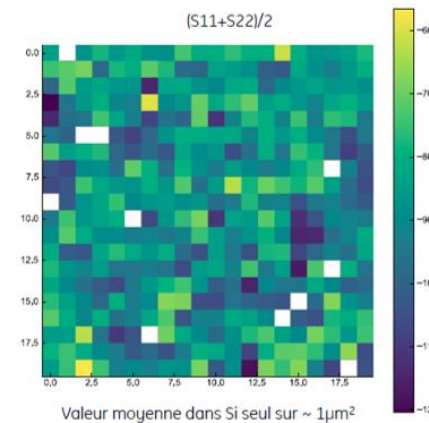
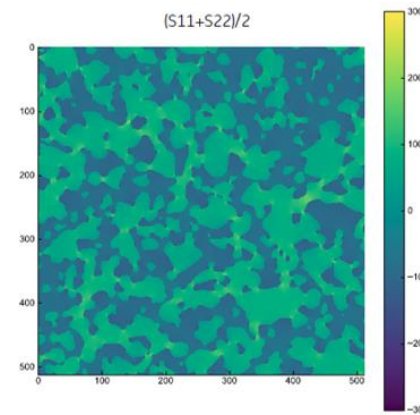
Comportement thermoélastique:  
 $E_{Si}, \nu_{Si}, \alpha_{Si},$   
 $E_{SiC}, \nu_{SiC}, \alpha_{SiC},$   
 $\Delta T = -1280^{\circ}C$



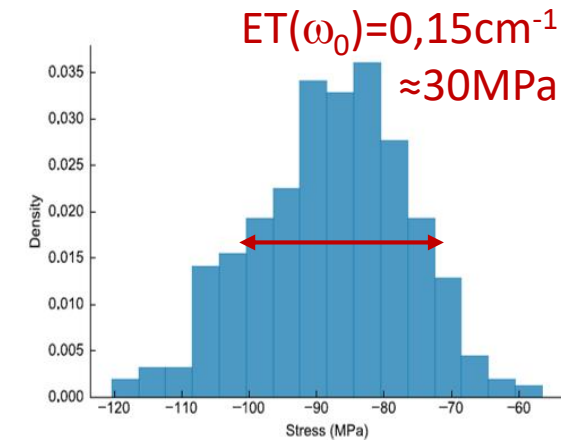
Anisotropie locale, isotrope en moyenne



Distribution des contraintes biaxiales dans SiC et Si: proche mesures Raman (visc. du Si ?)



Distribution des contraintes dans Si sur une zone moyennée de  $1\mu m^2$ : id. mes. Raman



# Conclusion

## Analyse des contraintes par Spectroscopie Raman

Possible pour certains matériaux (ex. Si), modérément précise (+/-20MPa), locale ( $\approx 1\mu\text{m}^2$ )

Dépend de l'état de contrainte (1D, 2D, 3D), de la structure et ici dans Si : du taux de B

### Prise en compte du taux de B

Calibrage  $\omega_0 = f(1/q)$  à  $\sigma = 0$  et [B] variable (c. de diffusion)  $\rightarrow$  dosage précis du B,  $\sigma = [\omega - \omega_0(1/q)]/C$

Effet très sensible à faible [B]  $\rightarrow$  source d'erreur considérable!

## Contraintes thermoélastiques à l'échelle micro (SiC-Si par FFT)

Niveaux et dispersion des contraintes cohérents avec les mesures Raman

### Caractère visqueux du Si

Contraintes entièrement relaxées suite à  $\Delta V_{\text{solidification}}$  ( $T \approx T_f$ )

Peu d'effet sur  $\sigma$  ( $\approx \sigma_{\text{thermoélast}}$ ) : @HT: Si sensible à la relaxation, mais faible  $\Delta T \rightarrow$  faibles  $\varepsilon$  et  $\sigma$

@BT:  $\Delta T / \sigma$  élevés, mais pas de relaxation visqueuse