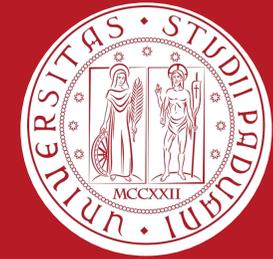


Materiali anti corrosivi depositati attraverso tecniche PVD

Daniele Belvini

Carburo di silicio



- Materiale ceramico raro in natura (moissanite)
- Principalmente sintetico nell'utilizzo industriale

Politipi principali:

- α -SiC (2H-SiC), esagonale
- β -SiC (3C-SiC), cubico

SiC presenta:

- Buone capacità e conducibilità termica
- Elevata resistenza meccanica (anche ad alte temperature)
- Estrema durezza (*ca 9,5 scala Mohs*)
- Basso coefficiente di espansione termica
- Inerzia chimica
- Buona resistenza alla corrosione
- Semiconduttore (*band gap: 1,9-3eV*)

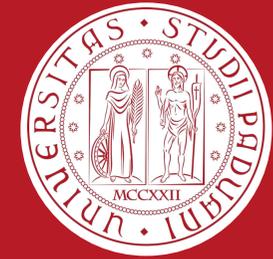


SiC sintetico



Moissanite naturale

RF Magnetron Sputtering

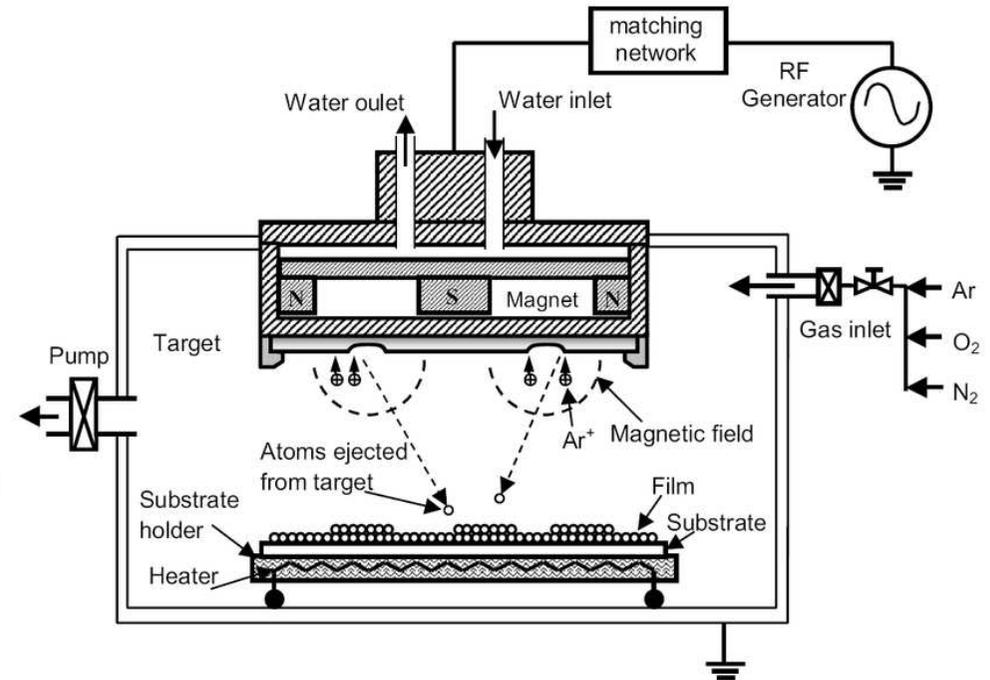


Deposizione:

- Substrato a base di grafite
- Temperatura substrato: 400°C
- Pressione a vuoto: 5×10^{-7} Torr
- Tempo di deposizione: 2 ore
- Pressione Argon: 2 Pa
- Sputtering power: 150 W

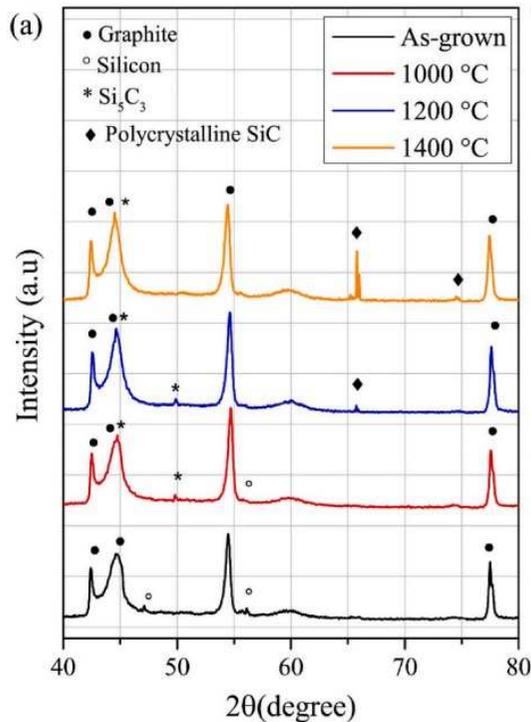
Successivamente 3 campioni sono stati ricotti per 2 ore in atmosfera di Argon a differenti temperature:

- 1000°C
- 1200°C
- 1400°C



Rappresentazione schematica di un sistema RF Magnetron Sputtering

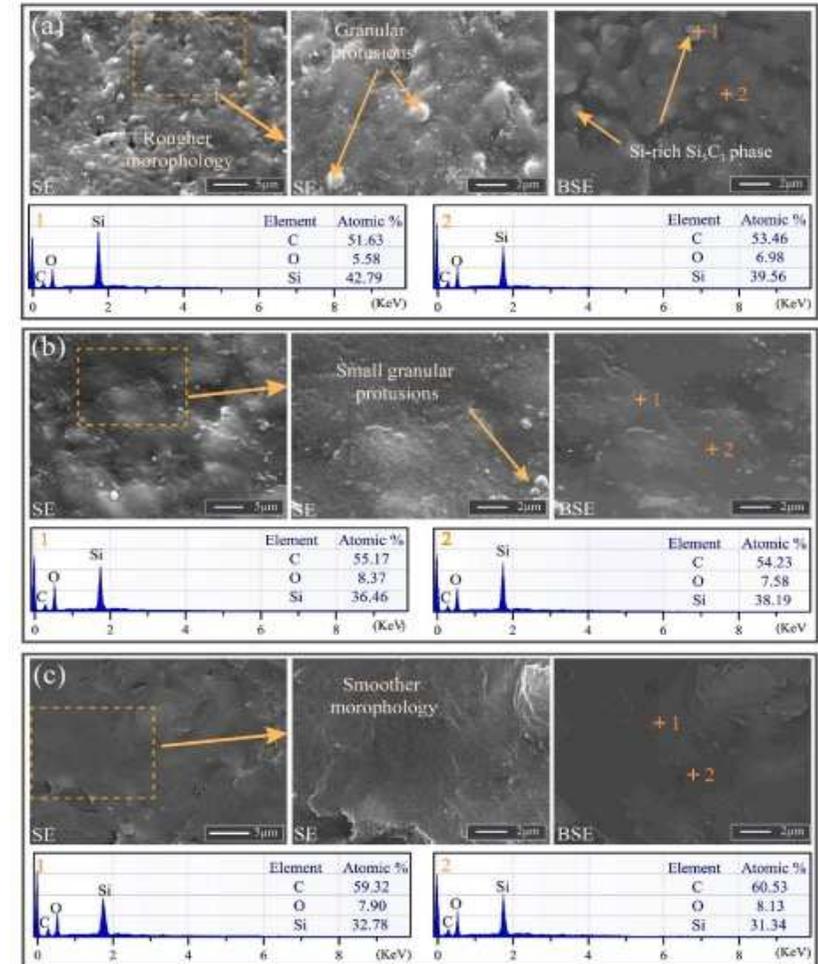
RF Magnetron Sputtering



XRD dei campioni

All'aumentare della temperatura di cottura, aumenta la diffusività del Silicio.

- As-grown il film è amorfo
- A 1000°C si forma Si_5C_3 , (struttura romboedrica)
- A 1200°C inizia a formarsi 2H-SiC (Moissanite)
- A 1400°C si è formato ancora più SiC esagonale



SEM, BSE e EDX dei campioni ricotti

RF Magnetron Sputtering

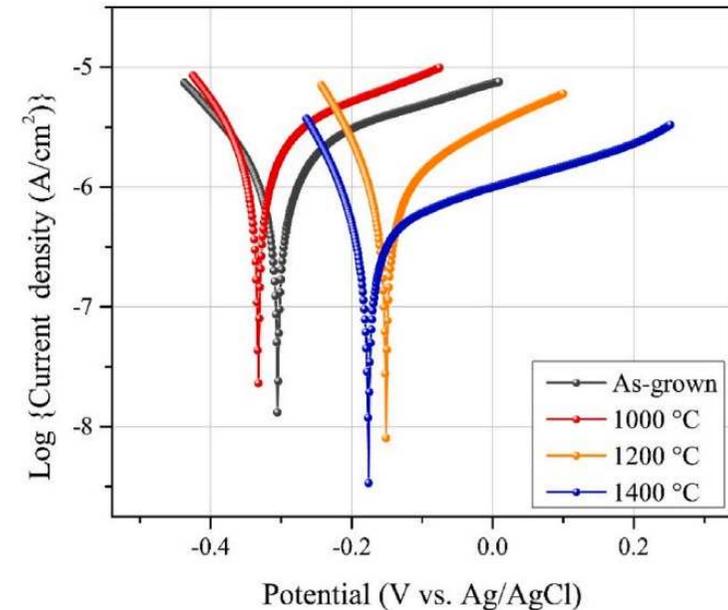


Test corrosione in cella elettrochimica:

- Soluzione 3,5 wt% NaCl
- Temperatura ambiente
- Controelettrodo in platino
- Elettrodo di riferimento in Ag/AgCl

Minore è I_{corr} , maggiore è la resistenza alla corrosione.

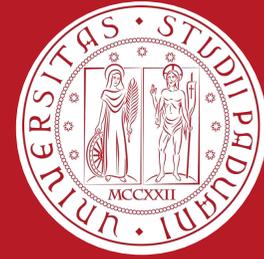
La formazione di 2H-SiC risulta fondamentale per la resistenza alla corrosione.



Voltammogramma dei campioni

Sample ID	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Corrosion Rate (mil/year)
SiC as-grown	- 0.305	1.538	0.618
SiC/1000 °C	- 0.333	2.840	1.143
SiC/1200 °C	- 0.153	1.184	0.476
SiC 1400 °C	- 0.178	0.552	0.223

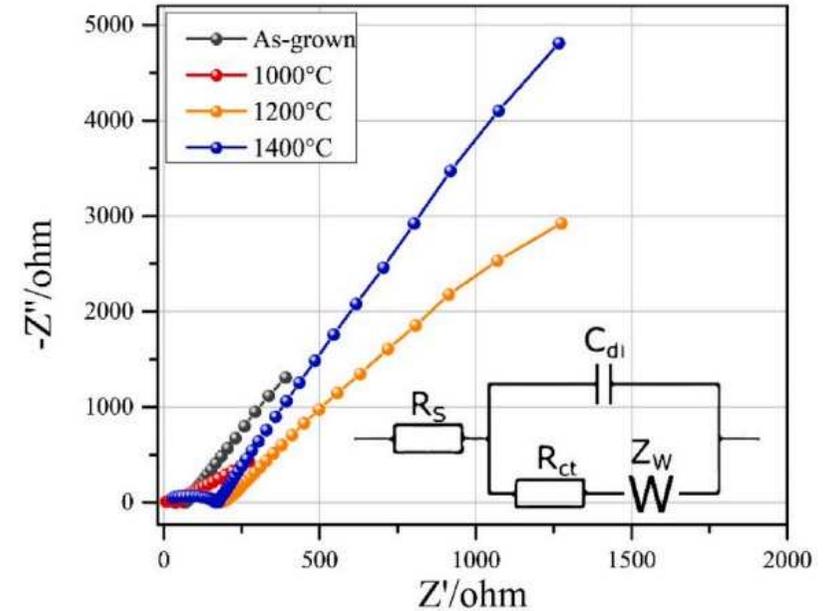
RF Magnetron Sputtering



Test impedenza in cella elettrochimica (EIS)

- Maggiore è l'arco capacitivo, migliore è la resistenza alla corrosione
- Maggiori sono $R_{porosità}$ e R_{ct} , minore è la porosità del film

Il plot di Nyquist e i dati sperimentali riconfermano che all'aumentare della temperatura di cottura, migliora la resistenza alla corrosione (tranne a 1000°C).



Plot di Nyquist dei campioni

EIS Parameters	SiC as-grown	SiC/1000 °C	SiC/1200 °C	SiC/1400 °C
R_s (Ω)	9.42	5.55	20.07	17.31
Q_c ($S \cdot s^{n1}$)	6.25×10^{-9}	1.33×10^{-8}	2.92×10^{-9}	4.20×10^{-6}
R_p (Ω)	60.61	34.22	170.42	189.28
Q_{dl} ($S \cdot s^{n2}$)	9.52×10^{-5}	1.92×10^{-5}	3.86×10^{-5}	2.535×10^{-5}
R_{ct} (Ω)	3489	599	5857	13834

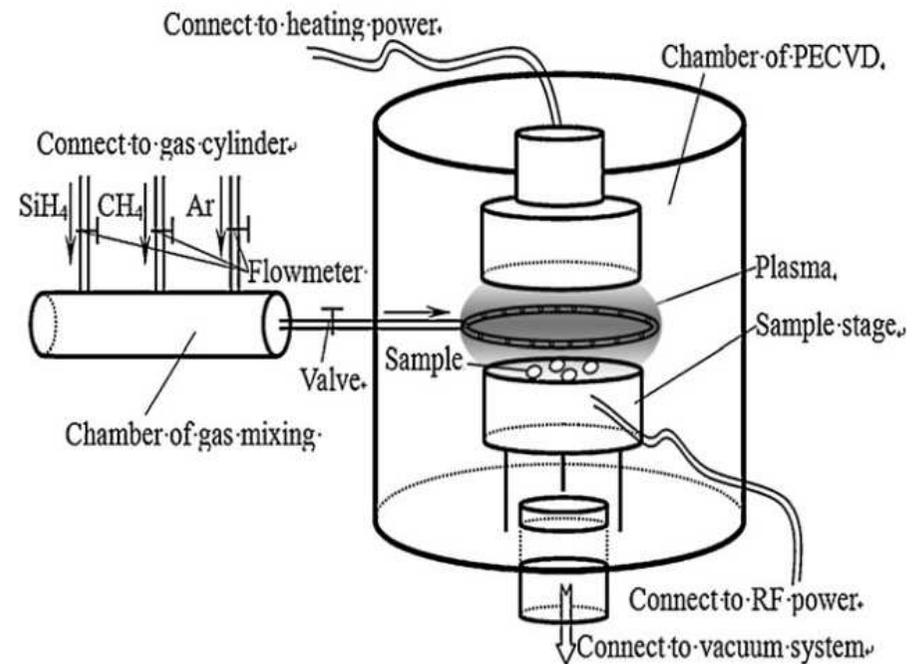
PECVD



Deposizione:

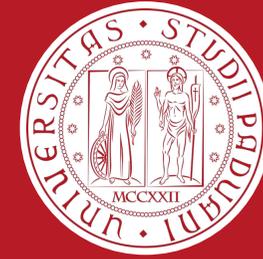
- Substrato a base di SS301 (acciaio inox)
- Temperatura substrato: 300°C
- Pressione a vuoto: 10⁻⁶ Torr
- Bias: -600 V
- Sputtering power: 100 W
- Flusso di SiH₄: 5 sccm
- Flusso di CH₄: 0/30/50/70/90 sccm
- Flusso di Ar: 30 sccm
- Pressione a lavoro: 100 mTorr

Spessore film: ca 3 μm



Rappresentazione schematica di un sistema PECVD

PECVD

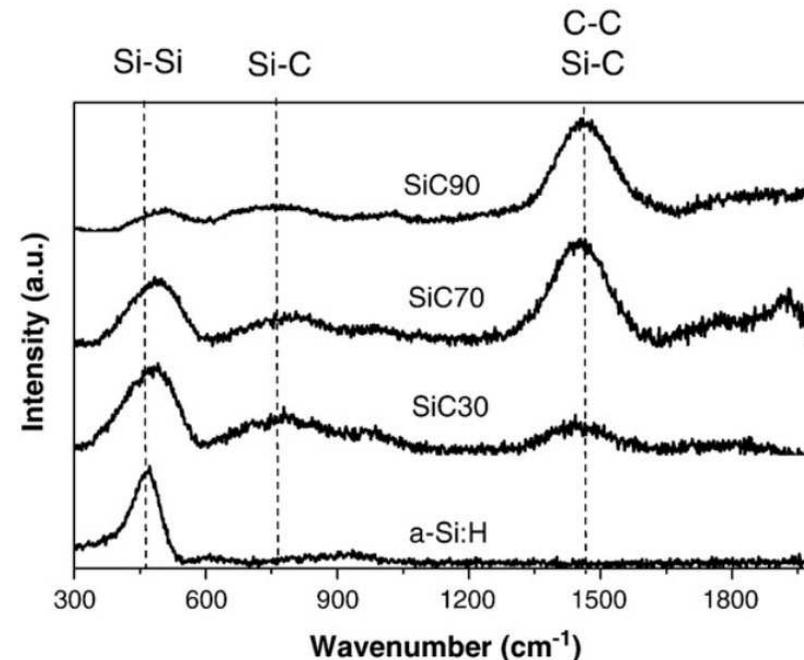
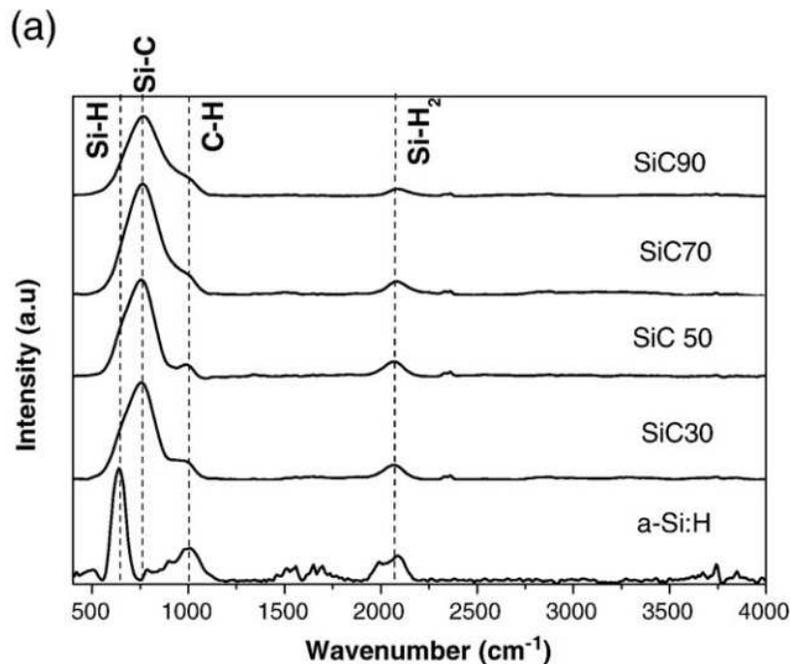


Sample	Gas flow (sccm)			Composition (at.%)				
	SiH ₄	CH ₄	Ar	Si	C	H	Ar	C/Si
a-Si:H	5	0	30	80.1	0.4	14.5	5	0.00
SiC30	5	30	0	48.8	24.8	26.4	0	0.50
SiC50	5	50	0	-	-	-	-	-
SiC70	5	70	0	38.7	33.4	27.9	0	0.86
SiC90	5	90	0	35.7	36.0	28.3	0	1.00

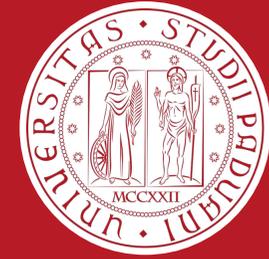
All'aumentare del flusso di CH₄ usato:

- Diminuiscono i legami Si-Si, Si-H
- Aumentano i legami Si-C, C-C, C-H

Il film ottenuto è SiC idrogenato amorfo (a-SiC:H).



PECVD

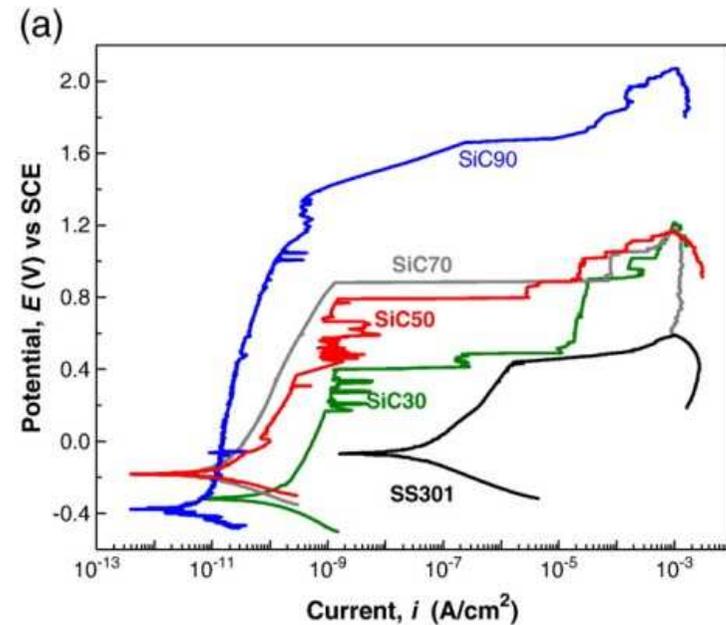


Test corrosione in cella elettrochimica:

- Soluzione 1 wt% NaCl
- Temperatura ambiente
- Controelettrodo in grafite
- Elettrodo di riferimento SCE

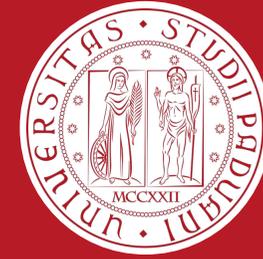
Minori è I_{corr} , maggiore è la resistenza alla corrosione.

Sample	Corrosion properties	
	On SS301	
	i_o (A/cm ²)	E_b (V)
SS301	2×10^{-8}	0.34
TiAlV	–	–
a-Si:H	–	–
SiC30	8×10^{-11}	0.4
SiC50	2×10^{-11}	0.8
SiC70	9×10^{-12}	0.9
SiC90	4×10^{-12}	1.4



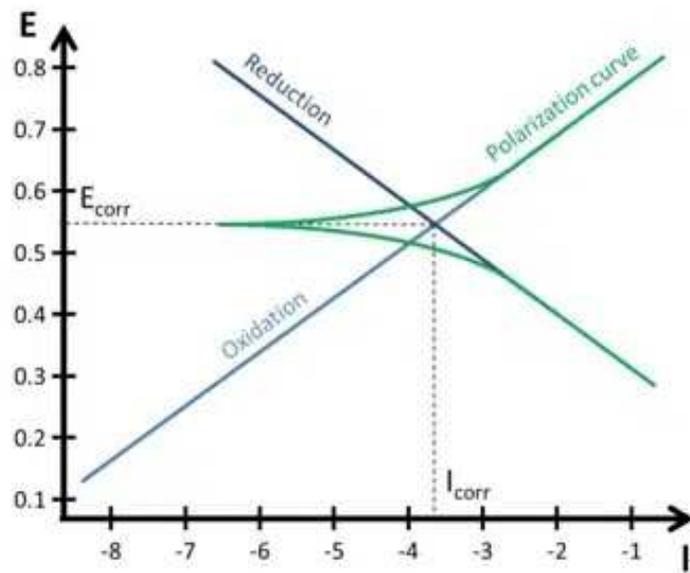
Voltammogramma dei campioni di SS301

Plot di Tafel



$$CR = \frac{0,13 I_{corr} (E.W.)}{d}$$

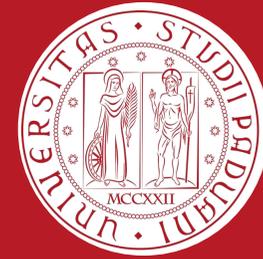
- CR (mil/year): velocità di corrosione
- I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): corrente di corrosione
- (E.W.) (g): massa equivalente del materiale corrosivo
- d (g/cm^3): densità del materiale corrosivo



Materiale	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	CR (mil/year)
SiC30	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
SiC70	$9 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
SiC90	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Plot di Tafel generico

Conclusioni



La concentrazione degli elettroliti incide sul CR? *Sì, ma per le concentrazioni usate risulta trascurabile.*

RF magnetron Sputtering

- 2H-SiC
- Il film cotto a 1400°C presenta CR=0,223 mil/year
- Il film ottenuto richiede temperature di deposizione e/o cottura elevate per cristallizzare

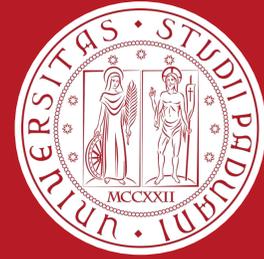
Il SiC viene utilizzato principalmente per migliorare le proprietà e resistenze meccaniche del substrato.

PECVD

- a-SiC:H
- Il film SiC90 presenta CR=2*10⁻⁶ mil/year
- Il film non richiede temperature elevate per la deposizione

Il a-SiC:H viene principalmente usato per aumentare la resistenza alla corrosione del substrato.

Bibliografia



Studi RF magnetron sputtering

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288422104116X>
- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817333315>
- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216302392>

Studi PECVD:

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897210002252>

Approfondimenti:

- <https://core.ac.uk/download/pdf/187716615.pdf>
- <https://t.ly/xkp8K>



Grazie per l'attenzione