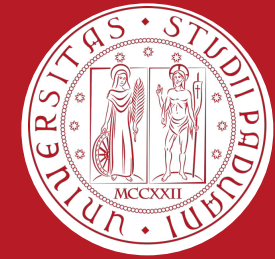




# **Materiali anti corrosivi depositati attraverso tecniche PVD**

**Daniele Belvini**

# Carburo di silicio



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

Politipi principali:

- $\alpha$ -SiC (2H-SiC), esagonale
- $\beta$ -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*)

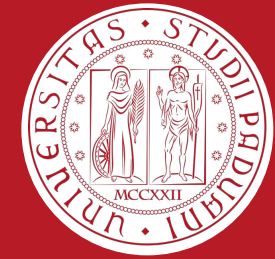


*SiC sintetico*



*Moissanite naturale*

# RF Magnetron Sputtering

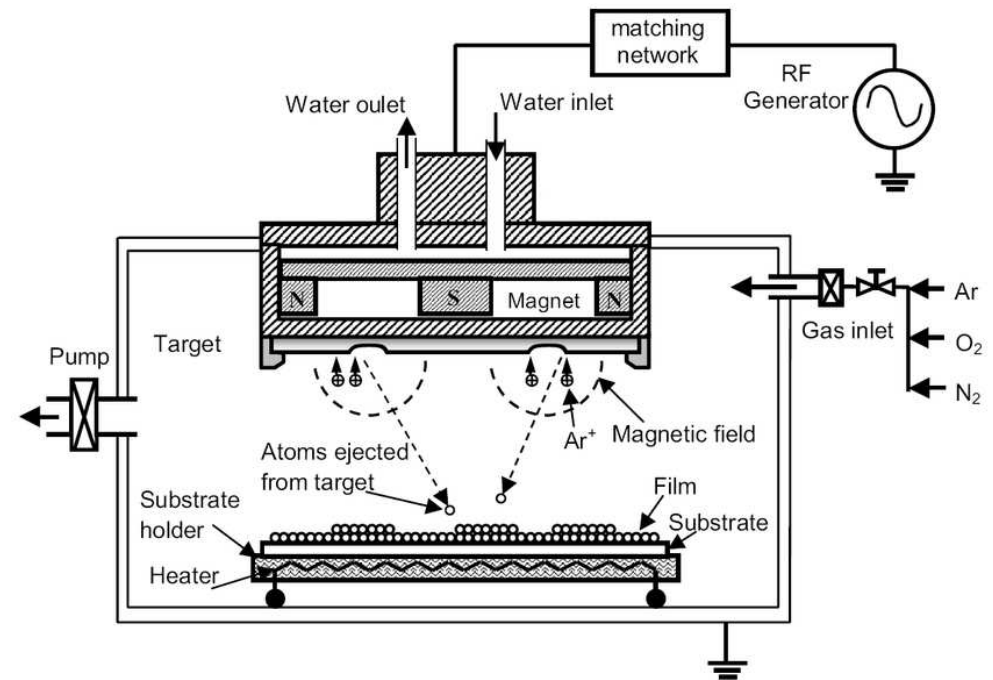


## Deposizione:

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

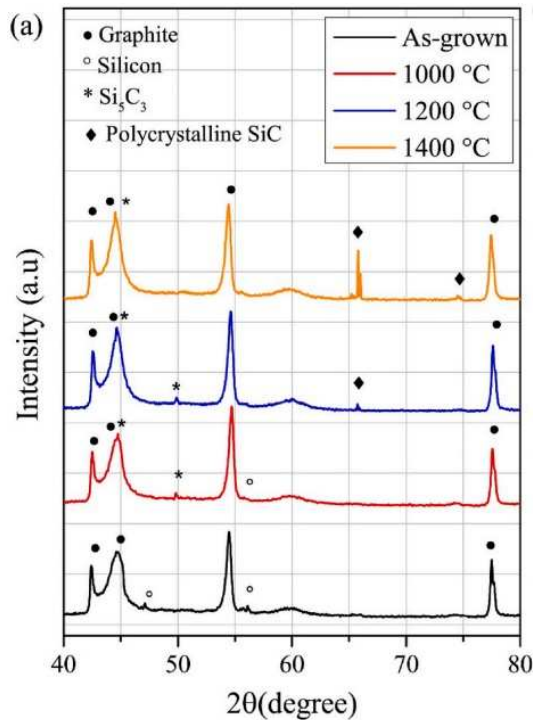
Successivamente 3 campioni sono stati ricotti per 2 ore in atmosfera di Argon a differenti temperature:

- $1000^{\circ}\text{C}$
- $1200^{\circ}\text{C}$
- $1400^{\circ}\text{C}$



*Rappresentazione schematica di un sistema RF Magnetron Sputtering*

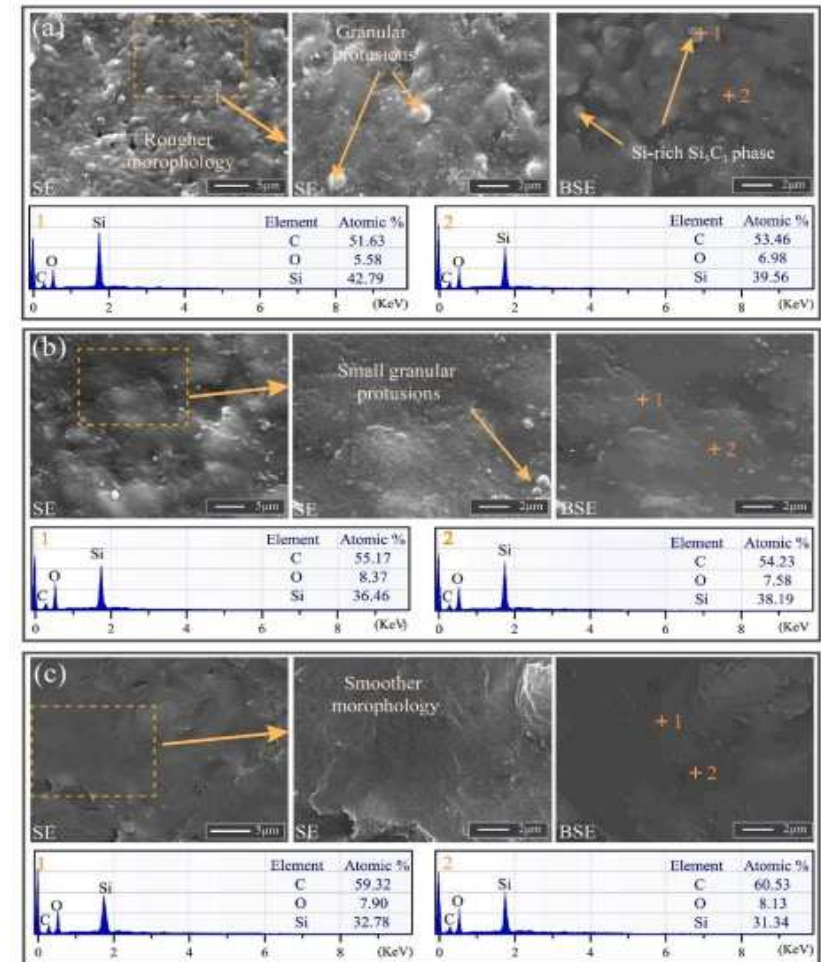
# RF Magnetron Sputtering



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  $\text{Si}_5\text{C}_3$ , (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

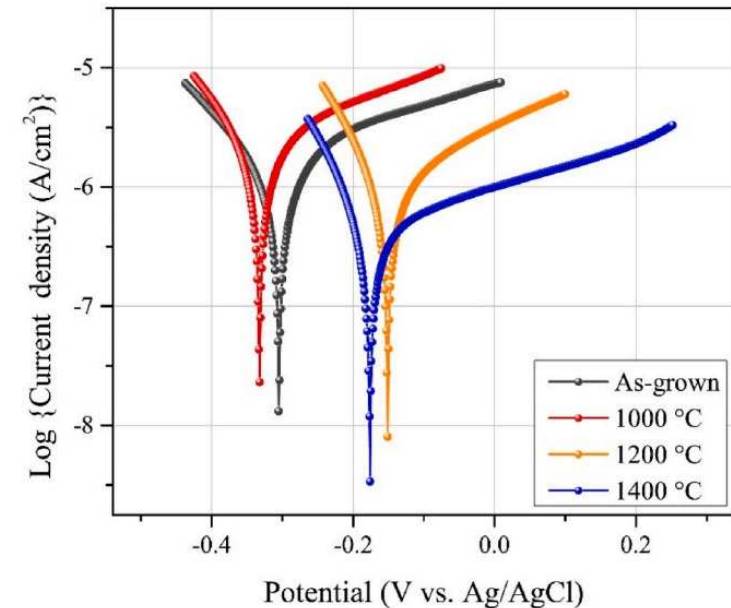


## Test corrosione in cella elettrochimica:

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

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

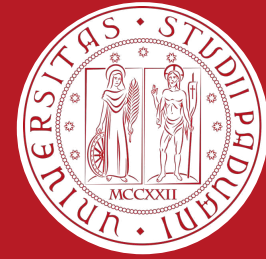
La formazione di 2H-SiC risulta fondamentale per la resistenza alla corrosione.



*Voltammogramma dei campioni*

Sample ID	$E_{\text{corr}}$ (V)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	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

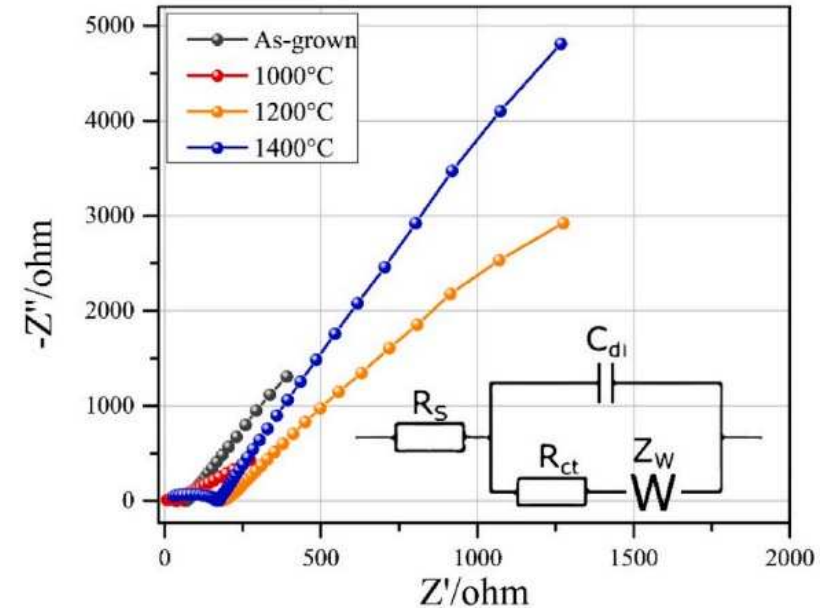
# RF Magnetron Sputtering



## 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

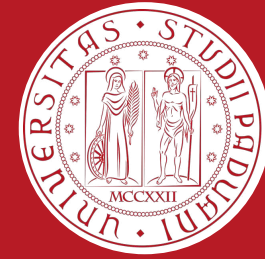
Il plot di Nyquist e i dati sperimentali riconfermano che all'aumentare della temperatura di cottura, migliora la resistenza alla corrosione (tranne a 1000°C).



Plot di Nyquist dei campioni

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

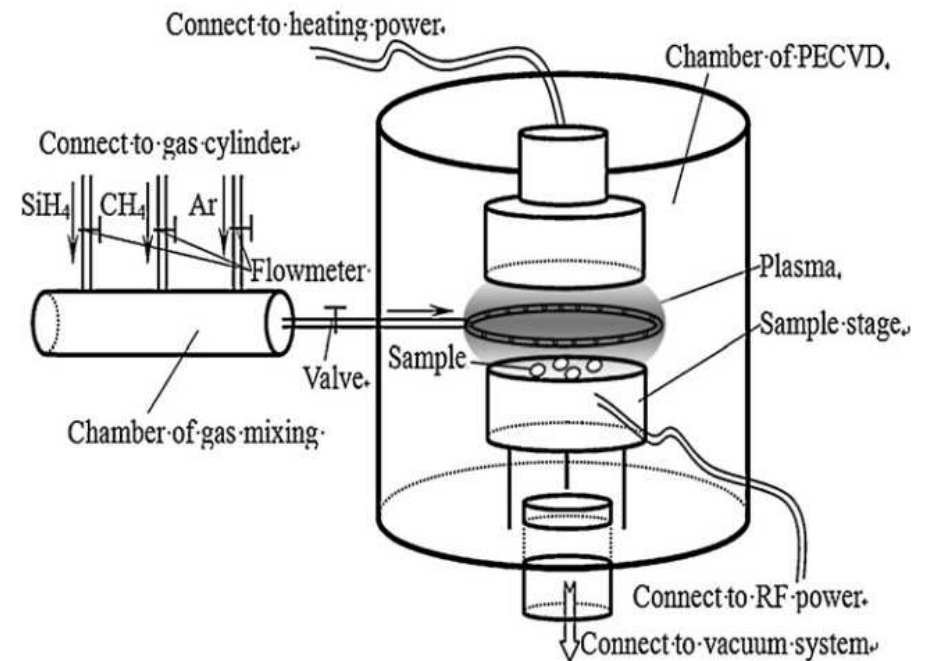
# PECVD



## Deposizione:

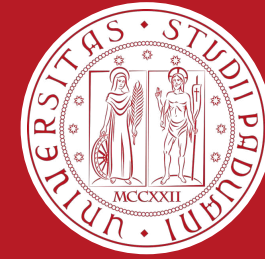
- Substrato a base di SS301 (acciaio inox)
- Temperatura substrato: 300°C
- Pressione a vuoto: 10<sup>-6</sup> Torr
- Bias: -600 V
- Sputtering power: 100 W
- Flusso di SiH<sub>4</sub>: 5 sccm
- Flusso di CH<sub>4</sub>: 0/30/50/70/90 sccm
- Flusso di Ar: 30 sccm
- Pressione a lavoro: 100 mTorr

Spessore film: ca 3 μm



*Rappresentazione schematica di un sistema PECVD*

# PECVD

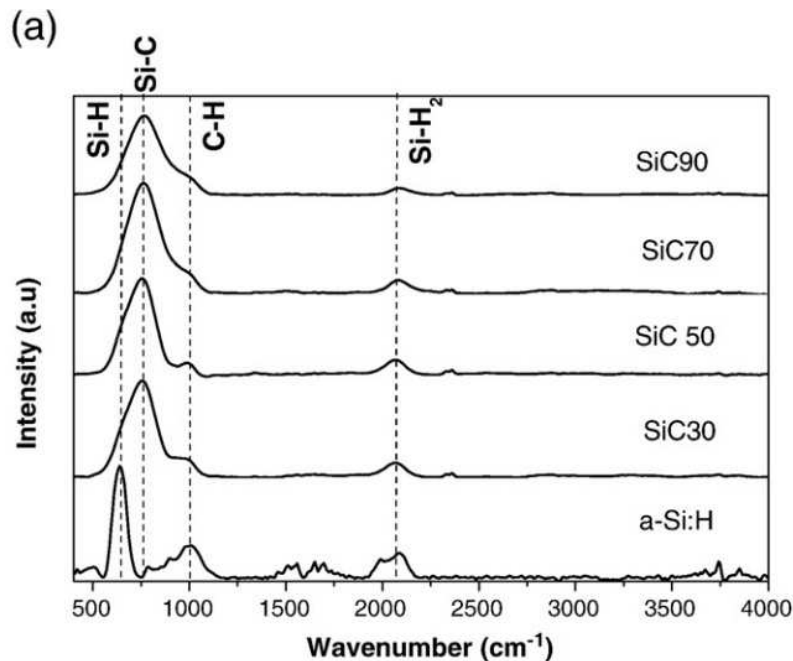


Sample	Gas flow (sccm)			Composition (at.%)				
	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	Si	C	H	Ar	C/Si
a-Si:H	5	0	30	80.1	0.4	14.5	5	0.00
SiC30	5	30	0	48.8	24.8	26.4	0	0.50
SiC50	5	50	0	-	-	-	-	-
SiC70	5	70	0	38.7	33.4	27.9	0	0.86
SiC90	5	90	0	35.7	36.0	28.3	0	1.00

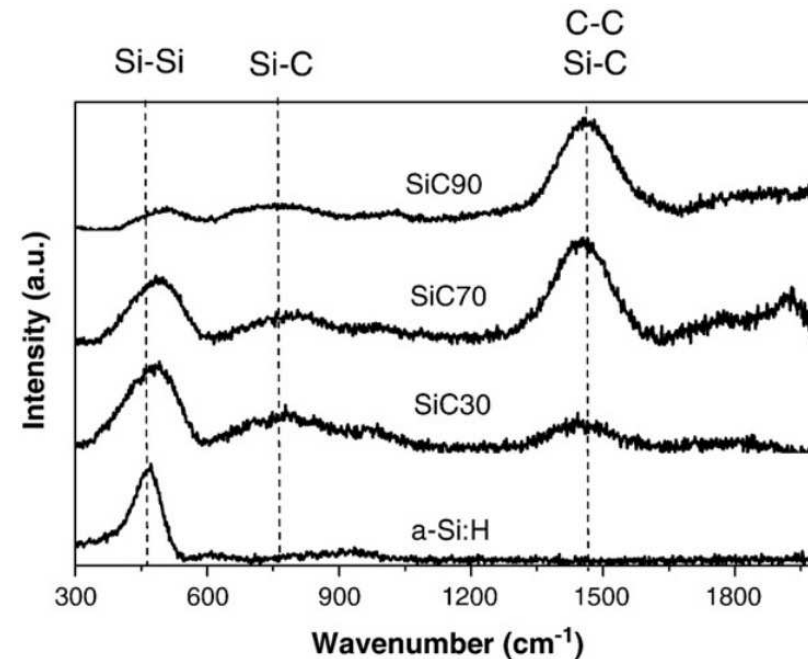
All'aumentare del flusso di CH<sub>4</sub> usato:

- 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).



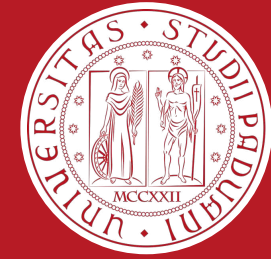
FTIR spettro assorbanza



Spettro Raman dei campioni



# PECVD

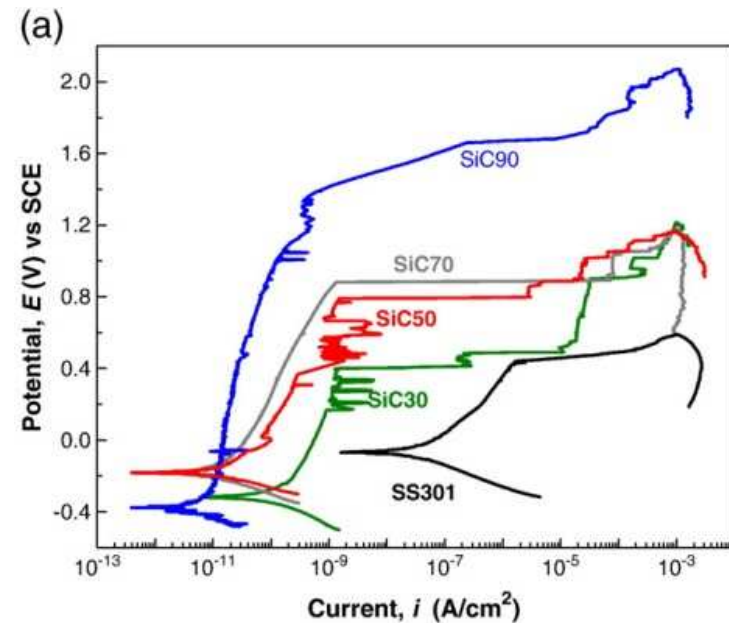


## Test corrosione in cella elettrochimica:

- 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 <sup>2</sup> )	$E_b$ (V)
SS301	$2 \times 10^{-8}$	0.34
TiAlV	–	–
a-Si:H	–	–
SiC30	$8 \times 10^{-11}$	0.4
SiC50	$2 \times 10^{-11}$	0.8
SiC70	$9 \times 10^{-12}$	0.9
SiC90	$4 \times 10^{-12}$	1.4



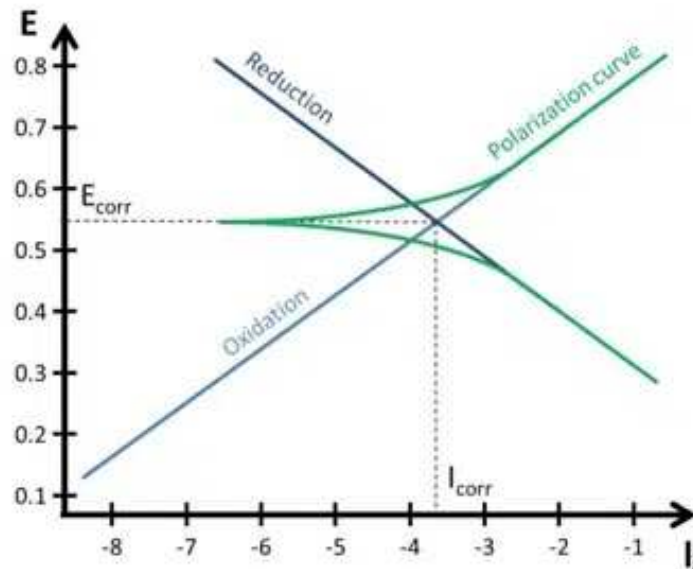
*Voltammogramma dei campioni di SS301*

# Plot di Tafel



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

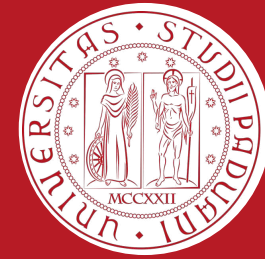
- CR (mil/year): velocità di corrosione
- $I_{corr}$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ): corrente di corrosione
- (E.W.) (g): massa equivalente del materiale corrosivo
- $d$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): densità del materiale corrosivo



Plot di Tafel generico

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	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

# 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= $2 \cdot 10^{-6}$  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*