

## Comportement à la corrosion de couches minces nano structurées Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>, élaborées par co-pulvérisation cathodique triode magnétron

Fatma Guenfoud<sup>1</sup>, Madjda Mokhtari<sup>2</sup>, Rafik Nouar<sup>3</sup>, Moufida Bahroune<sup>4</sup>, Nacereddine Beliardouh<sup>1</sup>, Abdelhamid Saker<sup>4</sup>

<sup>1)</sup> LMGM- Département de Métallurgie et Génie des Matériaux, Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba 23000, Algérie.

<sup>2)</sup> URASM, complexe El Hadjar, Annaba 23000, Algérie.

<sup>3)</sup> LERMPS, UTBM, France.

<sup>4)</sup> LM2S, Département de physique, Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba 23000, Algérie.

Accepté le 28/07/2010

### ملخص

قمنا بتحضير طبقات رقيقة من خليط الحديد و السيليوم Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> بطريقة الرش المهبطي المغنطروني DC. حيث درسنا مدى التآكل لهذه الطبقات في محلول كلور الصوديوم NaCl 3.2 % فتوصلنا بأن أحسن الخصائص الكهروكيميائية هي للطبقات ذات البنية الغير بلورية والتي تحتوي على نسبة مرتفعة من السيليوم. باستعمال التجارب للكمون الحركي وجدنا أن مقاومة تحويل الشحن (Rt) و مقاومة الاستقطاب (Rp) تظهر نفس التطورات بدلالة تركيز السيليوم.

**الكلمات المفتاحية:** الرش المهبطي المغنطروني؛ الطبقات الرقيقة؛ نانوية؛ مقاومة التآكل؛ خلايط Fe-Si.

### Résumé

Nous avons élaboré par pulvérisation cathodique magnétron DC des couches minces nano structurées en alliages de fer-Silicium Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>. Le comportement à la corrosion en milieu chloruré (H<sub>2</sub>O - 3,2 g/l NaCl) a été analysé. Nous avons constaté que les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour les structures amorphes (teneur élevée en silicium). La résistance de transfert de charge (Rt) et la résistance de polarisation (Rp) présentent, en fonction de la concentration en silicium, les mêmes évolutions.

**Mots clés :** pulvérisation cathodique magnétron ; films minces ; nano structure ; corrosion ; alliages Fe-Si.

### Abstract

Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> thin films were obtained by DC magnetron sputtering on glass substrates. The alloys were prepared from pure Fe and Si targets. The alloys were grown up to a thickness of about 5 μm. The corrosion behaviour of Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> alloys containing 4-38 at. % Si, in 3, 2 % NaCl solution was studied. The results of potentiostatic and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests are discussed and linked to the composition and the morphology of thin films. It is suggested that Si contributes greatly to passivation in case of high iron silicon alloys.

**Key words:** cathode sputtering magnetron; thin films; nanostructure; corrosion; alloys Fe-Si.

## 1. INTRODUCTION

Les alliages de fer-Silicium (Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>) sont des matériaux importants, largement répandus dans des circuits électroniques et magnétiques, et jouissent d'un excellent rapport qualité/prix. Ce succès est lié aux propriétés particulières qu'un ajout de silicium procure au fer [1]. Le mécanisme

de la corrosion atmosphérique des ces alliages est un phénomène, de nos jours, bien connu [2, 3]. Il a été discuté, sur la base de réactions électrochimiques, et étudiée en utilisant les méthodes électrochimiques et autres techniques. Les produits de corrosion formés sur ces

Auteur correspondant: guenfoudfatma@yahoo.fr (Fatma Guenfoud)

alliages « la rouille », se composent fondamentalement d'oxydes de fer, tel que les oxy-hydroxydes ferriques et d'autres oxydes relatifs aux éléments d'addition [4,5].

Le processus de la corrosion des matériaux à l'échelle nanométrique demeure un sujet d'investigation d'une grande importance car les propriétés liées à la surface telles que les propriétés de dureté, de résistance à l'usure-frottement, électriques, thermiques, magnétiques, et optoélectroniques, en dépendent.

Un intérêt particulier a été porté aux couches de siliciure de fer en épitaxie sur silicium Si (111), Si (100)...où des variétés de phase  $Fe_xSi_y$  ont été mises en évidence. En revanche très peu d'intérêt a été consacré à la résistance à la corrosion des couches minces en FeSi. Le silicium aurait également un rôle positif dans l'accroissement de la résistance à la corrosion dans l'eau [6].

Notre objectif est d'élaborer des couches minces en Fe-Si par copulvérisation cathodique magnétron à différent pourcentage de silicium dans une atmosphère inerte d'Argon et de les caractériser du point de vue physique (composition chimique, microstructure...). Ces couches peuvent servir comme capteur magnétique travaillant dans des milieux agressifs, une attention particulière a été portée à leur comportement électrochimique.

## 2. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 2.1 Elaboration des couches

Les films, dont les compositions chimiques sont présentées au tableau 1, ont été élaborés par pulvérisation cathodique triode magnétron (copulvérisation de cibles de Fer pur et Silicium pur), en présence d'une atmosphère d'argon de haute pureté (Pression  $10^{-4}$  Pa). Les substrats sont des lames de verre. La technique d'élaboration

des couches minces et le schéma du dispositif sont détaillés dans une précédente publication [7]. Dans le tableau 2 ont été regroupées les conditions expérimentales d'élaboration.

**Tableau 1.** Composition chimique silicium exprimée en atomes % Si, obtenus par E.D.S

N° Echantillons FeSi	1	2	3	4	5
at% Si (moy)	4	9,7	18	32	38

**Tableau 2.** Conditions expérimentales d'élaboration par copulvérisation cathodique magnétron

T° de substrat (K)	< 400
Pression de travail (Pa)	0,4
Tension cible fer pur (V)	-400
Intensité cible Fer (A)	3
Intensité cible Silicium (A)	variable
Densité de courant –substrat ( $mA.cm^2$ )	0,45
Condition de fonctionnement "triode"	
Filament : Intensité (A)/ Tension (V)	40/20
Anode : Intensité (A)/ Tension (V)	5/25
Distance cible-substrat (mm)	80
Vitesse de dépôt ( $\mu m.h^{-1}$ )	5

### 2.2 Caractérisation des couches et moyens d'investigation

Les analyses électrochimiques ont été réalisées sur un équipement de mesure de type EG&G 263. L'électrode de référence étant en calomel Saturé (ECS), la contre - électrode en platine et la solution : Eau distillée à 3.2 % NaCl, température ambiante ( $25 \pm 1^\circ C$ ), aérée avec agitation modérée.

Les échantillons ont été également caractérisés par diffraction des rayons X sur un Diffractomètre INEL de longueur d'onde  $\lambda$  ( $CoK\alpha$ ) avec un détecteur en d'arc de cercle ( $120^\circ$ ). Une exposition de deux heures (2h) étant prise pour toutes les analyses.

## 3. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

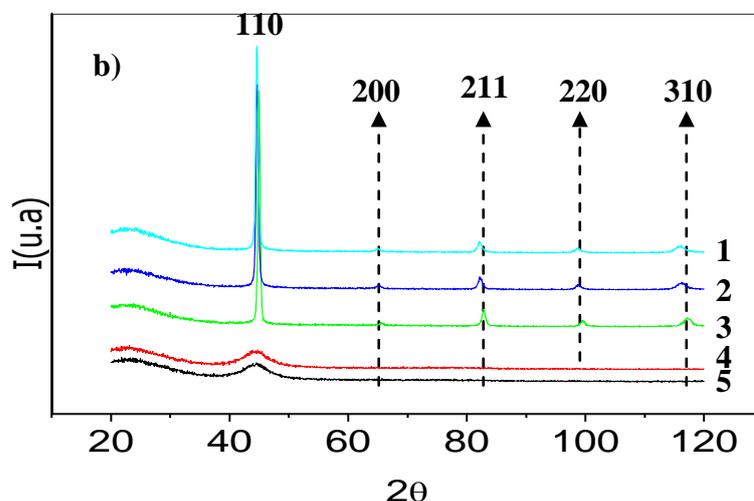
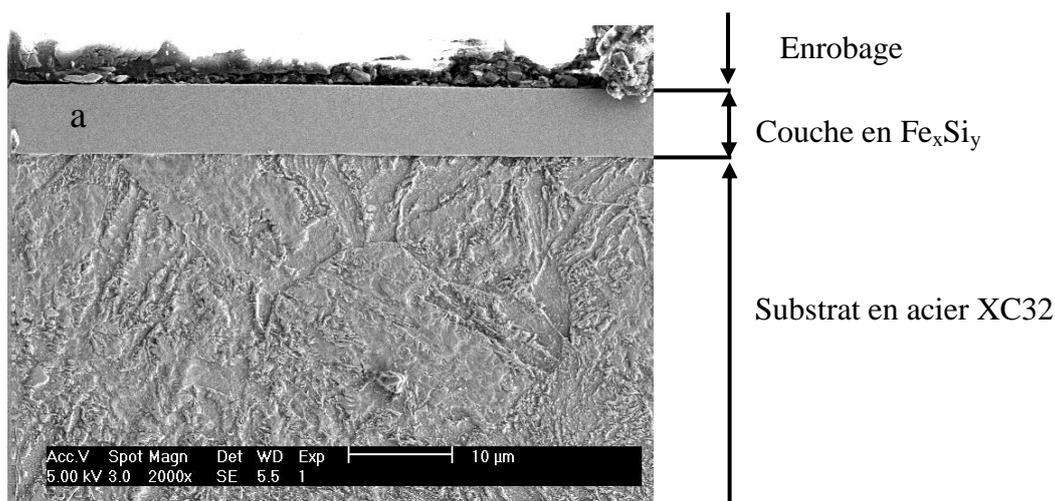
### 3.1 Structure des dépôts

Les résultats DRX (Fig. 1b) montre que les films n'ont pas la même morphologie structurale.

Les dépôts renfermant de 4 % at. Si jusqu'à 18 at. % Si, sont essentiellement constitués d'une solution solide Fe-Si de structure cubique centrée avec une distance réticulaire  $a = 2,86 \pm 0.002 \text{ \AA}$  proche de celle du fer  $\alpha$ . Cependant pour

les films à forte teneur en Si (32 at. %Si et plus) les diffractogrammes des rayons X présentent des structures amorphes.

La micrographie par microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure 1.a montre l'aspect d'une couche mince de 4 % at. Si sur substrat en acier. On y remarquera un film très dense avec une uniformité d'épaisseurs ( $7 \pm 0,5 \mu\text{m}$ ).



**Figure 1.** (a) Micrographie MEB donnant l'aspect d'un dépôt de 4 % at. Si sur substrat en acier. (b) Diffractogrammes DRX des dépôts en alliages de fer-Silicium  $Fe_xSi_y$  obtenus par co-pulvérisation triode magnétron. Les chiffres 1, 2, 3, 4, 5 correspondent aux compositions chimiques en % at. Si du tableau 1

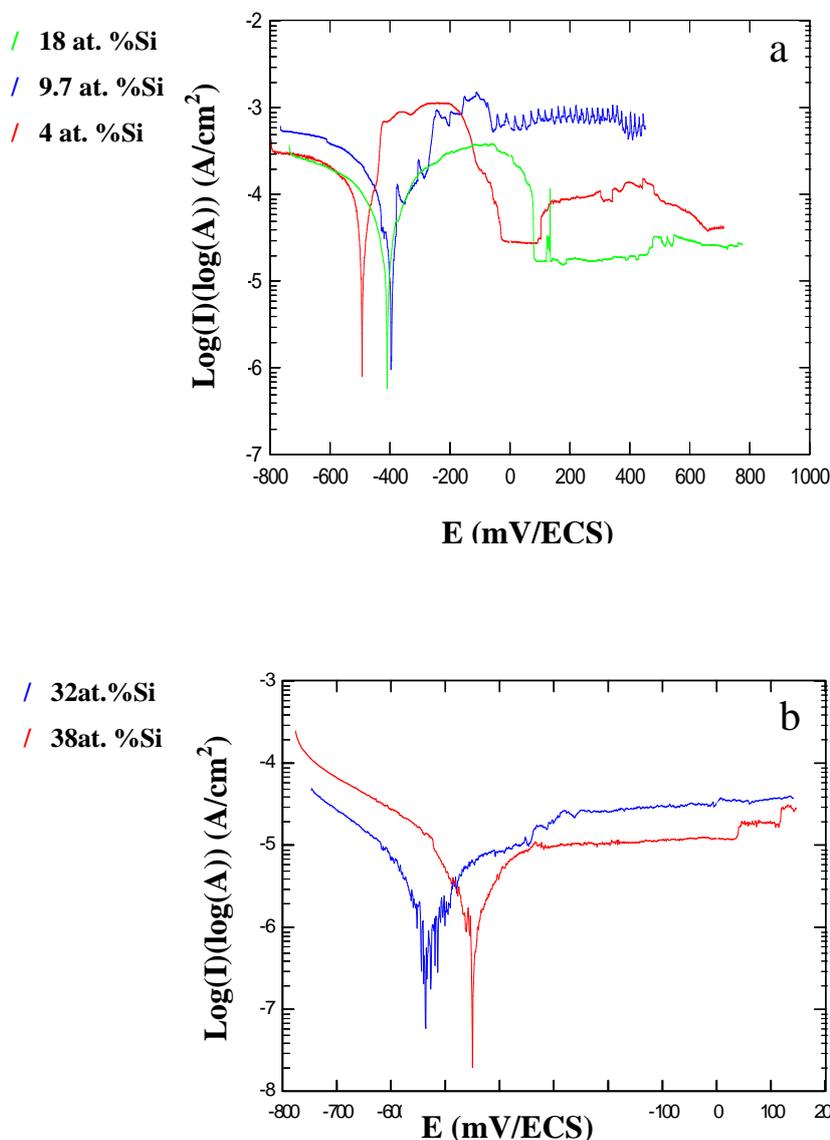
L'allure des autres couches, quelque soit leur teneur en Si, semble être de même aspect avec tout fois une légère différence en épaisseur due à

l'introduction de l'azote dans le plasma réduisant son pouvoir de pulvérisation [7]

### 3. 2 Analyses électrochimiques

En présence d'ion  $Cl^-$ , le potentiel libre  $E_0$  se stabilise au bout de une heure et demi ( $1h30'$ ) autour de 400 mV/ECS pour des films renfermant des faibles teneurs en Si et tendent vers des potentiels plus cathodiques avec l'accroissement en % Si.

Ceci est dû probablement à la nature des phases en présence. Les courbes de polarisation obtenues pour tous les échantillons sont représentées dans la figure 2.



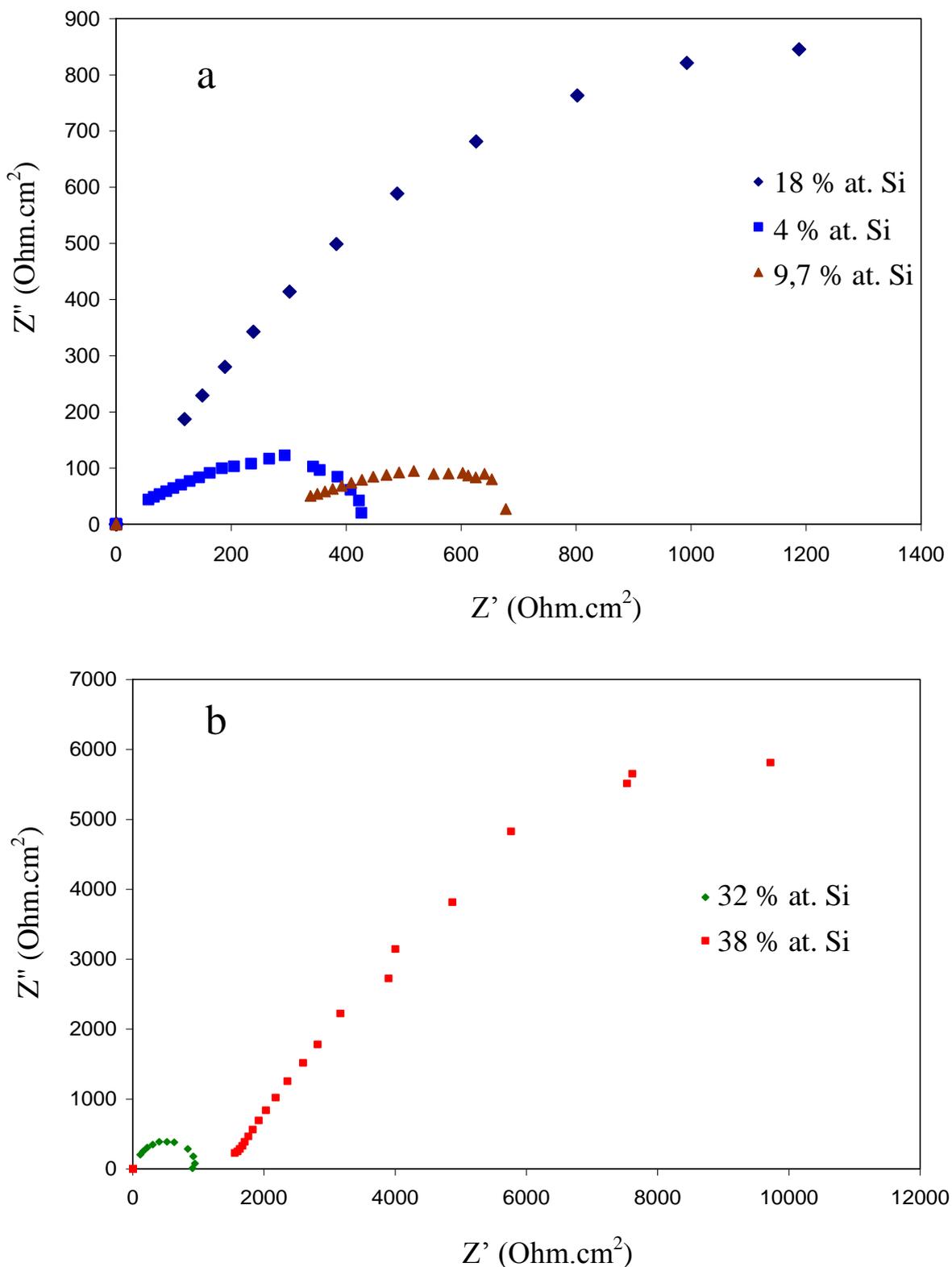
**Figure 2.** Superposition des courbes de polarisation potentiodynamiques après deux heures d'immersion dans une solution aqueuse NaCl 3,2%,  $T=25^{\circ}C$ , aérée (a) pour les structures cristallines (b) pour les structures amorphes

On remarquera que les structures amorphes présentent de meilleures performances par rapport aux structures cristallines et on peut donc dire que l'anoblissement du matériau est favorisé par une teneur du silicium de plus en plus grande. Ceci se traduit par une densité du

courant plus faible donc une très bonne capacité de résistance de polarisation  $R_p$  (Tab. 2). Ce comportement ne peut être attribué aux seuls effets de la teneur en silicium; En effet la nature des phases formées comme produits de la corrosion, joue également un rôle important pour les

surfaces des alliages de fer–Silicium ( $Fe_xSi_y$ ) [8]. Les diagrammes SIE, représentés dans la figure 3, confirment

les conclusions obtenues pour les essais stationnaires.



**Figure 3.** Diagramme d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist obtenus pour les structures cristallines (a) et pour les structures amorphes (b)

D'une part le silicium accroît la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) (Tab. 3) et d'autre part, les valeurs les plus élevées sont obtenues pour les structures amorphes.

**Tableau 3.** Résultats des analyses électrochimiques pour les structures amorphes

%at. Si	$I_{<corr>}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{<corr>}$ (mV/ECS)	$R_p$ ( $\Omega/cm^2$ )	$R_t$ ( $\Omega/cm^2$ )
4	37,05	-550	673	425
9,7	29,48	-400	264	381
18	19,72	-422	1665	1205
32	3,082	-450	789	816
38	3,558	-540	8555	6336

#### 4. CONCLUSION

Des films minces nano structures en alliages de fer–Silicium  $Fe_{1-x}Si_x$  ont été élaborés par pulvérisation cathodique triode magnétron et le comportement à la corrosion en milieu salin ( $H_2O$  à 3,2 g/l NaCl) a été étudié.

Jusqu'à une concentration 18 at%Si les dépôts sont monophasés, solution solide de fer et de silicium de structure cubique centré (c.c). Au-delà de cette concentration (32 at. %Si et plus), les dépôts sont de plus en plus amorphe.

L'étude électrochimique en mode stationnaire, pour les dépôts à concentration en Si modérée (moins de 20 at%Si) a montré que ces dépôts ont un comportement analogue aux alliages massif de FeSi. C'est-à-dire que la protection se fait par formation d'un film passif dont l'activité est accrue en fonction du milieu corrosif (rupture fréquente du film passif) ainsi qu'une aptitude à la corrosion généralisée (non localisée).

Pour les dépôts de concentration élevée en Si, nous avons remarqué une passivation importante (palier étalé) et

presque sans activité (non rupture du film passif) et bien entendu, une prédisposition à la corrosion généralisée sans localisation (pas de piqûres).

Les diagrammes SIE obtenus ont confirmé les résultats précédents : à savoir une résistance de transfère de charge importante pour les dépôts à forte concentration en Si. En revanche, les structures amorphes présentent une meilleure résistance à la corrosion.

#### Références

- [1] B. Fukuda et K. Matsumura, *Transactions On Magnetics*, IEEE, Vol. 5, 1984, p. 1533.
- [2] S. Suzuki, E. Matsubara et T. Komatsu, *Corrosion Science*, Vol. 49, 2007, p. 1081.
- [3] Y. Takahashi, E. Matsubara et S. Suzuki, *Mater. Trans.*, Vol. 46, 2005, p. 637.
- [4] M. Stratmann, K. Bohnenkamp et H.J. Engell, *Corros. Sci.*, Vol. 23, 1983, p.969.
- [5] M. Stratmann et J. Muëller, *Corros. Sci.*, Vol. 36, 1994, p. 327.
- [6] T. Hirata et M. Naoe, *Corrosion resistive Fe-Si-B films with low  $H[c]$  and  $\lambda[s]$  by reducing the high energy of  $\gamma$  electrons in tetrode sputtering*, *J. appl. phys.*, Vol. 73(2B), Issue 10, 1993, p. 6226-6228
- [7] P. Briois et A. Billard, *Surface and Coating Technology*, Vol. 201, 2006, p. 1328.
- [8] U. Wolff, F. Schneider, K. Mummert et L. Schultz, *Corrosion*, Vol. 56, Issue 12, 2000, p. 1195.