

ELABORACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS DE Si_3N_4 POR PECVD PARA USO SOLAR

N. Di lalla⁽¹⁾, C. Lasorsa^(2,3), P. J. Morando^(4,5), J. I. Morales Volosín⁽³⁾, R. Laferrara⁽³⁾

(1) CONICET - Departamento de Materiales. Comisión Nacional de Energía Atómica. ARGENTINA

(2) Gcia. Invest. y Aplic. no Nucleares. Comisión Nacional de Energía Atómica. ARGENTINA

(3) Universidad Tecnológica Nacional, F.R.H. ARGENTINA

(4) Miembro de la Carrera de Investigador del CONICET. ARGENTINA

(5) Gerencia Química CNEA, e Instituto de Tecnología Jorge A. Sábato, UNSAM. ARGENTINA

E-mail: ndilalla@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se muestra la elaboración de recubrimientos de nitruro de silicio (Si_3N_4) mediante la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). El desarrollo de este compuesto como recubrimiento delgado, está destinado a la aplicación en absorbedores fototérmicos conversores de energía solar, en particular para sistemas que operen a temperaturas cercanas a los 300°C . El Si_3N_4 presenta ciertas cualidades requeridas para este uso: su gran resistencia a las altas temperaturas, sus propiedades anticorrosivas y su bajo coeficiente de expansión térmica. La técnica que se empleó, se caracteriza por su simpleza y economía de proceso. Los recubrimientos se realizaron en sustratos de acero AISI 410, calentados durante el proceso para lograr la cristalización requerida.

La cristalización del compuesto fue observada mediante difracción de rayos X (XRD). Las propiedades ópticas y térmicas de las superficies obtenidas fueron caracterizadas mediante reflectancia visible e infrarroja (IR) respectivamente. La microestructura fue observada mediante microscopía electrónica (ME). Las propiedades de los recubrimientos obtenidos fueron comparadas con las de una muestra comercial de TiNO_x de procedencia alemana.

Como resultado se obtuvieron depósitos de apariencia azul oscuro, muy adherentes a los sustratos. Los análisis de XRD revelaron una estructura cristalina con orientación preferencial (322). Las mediciones de absorbancia en el espectro solar dieron un valor promedio del 96%, muy similar al valor de la muestra comercial. Los espectrogramas infrarrojos mostraron que las superficies obtenidas presentan un bajo valor de emisividad térmica, ya que el valor de reflectancia promedio en el rango IR fue de aproximadamente el 87%.

Tópico 5: Materiales Compuestos

Palabras clave: selectividad, solar, tecnología, PECVD.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de conversión fototérmica de altas eficiencias utilizan absorbedores con propiedades selectivas; esto es, deben ser absorbedores del espectro solar, y a la vez, ser reflectores del infrarrojo. Este último requerimiento es equivalente a decir que deben poseer baja emisividad térmica. Una manera de elaborar un absorbedor selectivo es depositando un compuesto absorbente sobre un sustrato metálico de buena conductividad térmica [1]. Los sustratos más usados para esto son: el cobre, el aluminio y el acero inoxidable.

Las propiedades ópticas y térmicas del absorbedor, así elaborado, son dadas por las características del sistema recubrimiento-sustrato. Para recubrimientos delgados, el color aparente que resulta en la superficie, que es debido a efectos de interferencia, es el responsable de las propiedades selectivas de la superficie.

El conjunto recubrimiento-sustrato durante la operación en servicio a altas temperaturas, sufre procesos físicos y químicos que producen un continuo deterioro de sus propiedades originales [2]. Para obtener recubrimientos resistentes y químicamente estables, muchas veces se recurre a la utilización de materiales

refractarios. En particular materiales compuestos como los carburos, nitruros, oxinitruros y carbonitruros son los que se destacan por su gran resistencia. En este sentido, se han desarrollado recientemente con este tipo de materiales sistemas de multicapas capaces de mantener sus propiedades selectivas a altas temperaturas [3]. Una técnica viable para depositar estos materiales es la "Deposición en Fase de Vapor Asistida por Plasma", o PECVD [4]. Esta técnica asegura depósitos de buena adherencia a los sustratos, y es relativamente más económica que los procesos por evaporación en vacío o PVD (Physical Vapor Deposition).

Los recubrimientos por PECVD se realizan a partir de un compuesto químico denominado precursor, este es portador de cierto metal (Si, Ti etc.). Los cloruros son los precursores industriales más empleados. El compuesto precursor se disocia en una cámara a altas temperaturas, y libera el metal en el seno de una atmósfera controlada. La misma es generada por la circulación de un gas (por ej. O₂, CH₄, N₂, etc.). El metal liberado por el precursor reacciona con los átomos que son el resultado de la descomposición del gas, dando lugar a una reacción química en la superficie del sustrato; el resultado es la síntesis del compuesto buscado en forma de recubrimiento. Esta técnica permite la utilización de varios tipos de sustratos metálicos y con distintas geometrías.

El proceso PECVD se esquematiza en la figura 1.

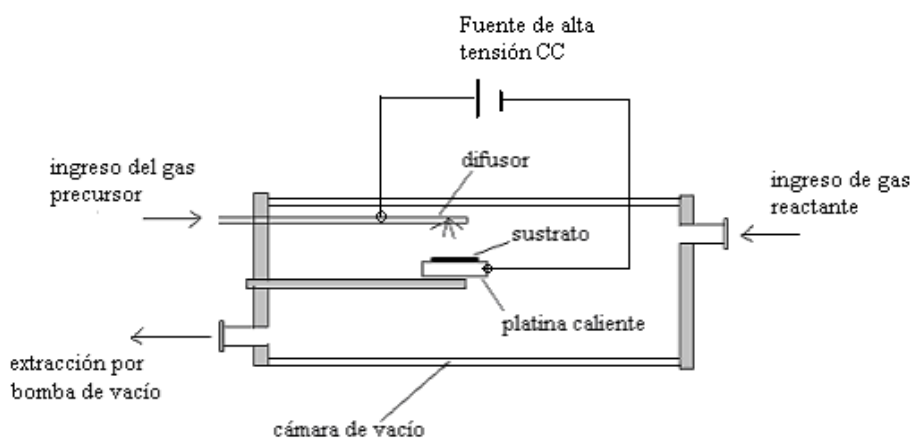


Figura 1. Esquema del reactor de deposición por PECVD.

Las presiones de los gases en el reactor tienen una influencia enorme en la cinética de la reacción. Las menores presiones favorecen la reacción en superficie, denominada reacción homogénea, lo cual es ventajoso si se quieren recubrimientos parejos en superficies grandes y complejas. Los depósitos PECVD a baja presiones además garantizan economía de proceso por el menor consumo de gases reactantes.

Para incrementar la tasa de depósito y reducir los tiempos del proceso, se aplica un campo eléctrico en el interior de la cámara, esto genera la ionización de los gases (plasma) que aumenta la reactividad química de estos. Dicho campo puede ser de CC o de CA. Muchas veces la aplicación de un campo de radiofrecuencia (13,56MHz) es utilizado para aumentar el grado de ionización. Esto, aun mejora, si se logra la presesión de los iones mediante un campo magnético. Más recientemente, otra forma utilizada para lograr la activación de los gases reactantes, es la aplicación de luz láser (LCVD).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

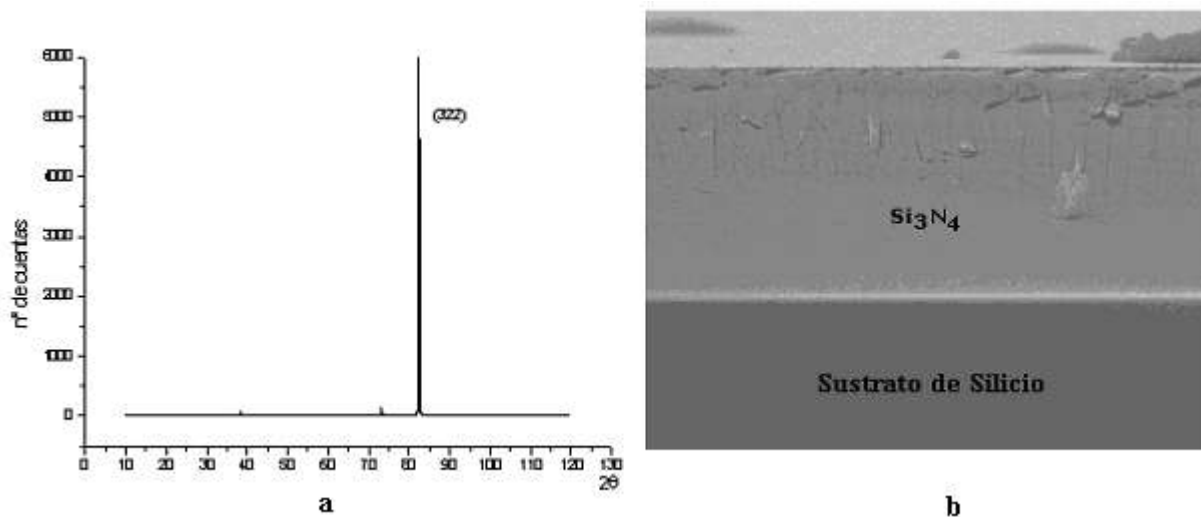
Los recubrimientos fueron realizados sobre sustratos planos de acero inoxidable (AISI 410) de aproximadamente 2cm x 2cm, y 1 mm de espesor, los cuales fueron pulidos mecánicamente hasta granulometría 600. Para producir la síntesis del Si₃N₄, se utilizó como precursor una fuente líquida de Hexametildisilazano (CH₃Si₂NHSi₂CH₃). Como gas reactivo se empleó N₂ de grado industrial. Para evaluar las mejores condiciones de formación de las películas, se hicieron pruebas de depósitos en sustratos a diferentes temperaturas, con distintos flujos de gases y con distintos potenciales de ionización. De esta manera se eligieron las condiciones de proceso que permitían recubrimientos de mayor adherencia. Así se determinó la utilización de un caudal de 350 cm³/min para el CH₃Si₂NHSi₂CH₃, y de 50 cm³/min para el nitrógeno. La temperatura del sustrato se fijó en 700°C y el plasma se generó con la aplicación de un potencial de -800V.

Para aminorar los costos de elaboración, el tiempo de deposición se fijó hasta obtener la primera tonalidad oscura en el sustrato.

En las condiciones mencionadas anteriormente, al cabo de aproximadamente 30 segundos de proceso, se obtuvieron depósitos de Si_3N_4 de tonalidad azul oscuro, muy adherentes a los sustratos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los difractogramas de rayos X mostraron films cristalinos de estructura hexagonal simple, con dirección preferencial (322), figura 2a. La figura 2b muestra una foto de ME de la fractura de un depósito realizado sobre silicio, fue crecido durante 10 minutos y su espesor se estimó en $3\ \mu\text{m}$.



Figuras 2. a: Espectrograma de XRD de un recubrimiento de Si_3N_4 . b: Imagen de ME de un corte transversal.

Se caracterizaron las absorbancias espectrales solares de las superficies por intermedio de las mediciones de las reflectancias en el visible. Esto se realizó mediante un espectrofotómetro "LI-COR 1800" con esfera integradora, perteneciente al INENCO - UNSA. Por otra parte, las emisividades térmicas de las superficies fueron evaluadas a partir de los espectros de reflectancia IR., lo cual se realizó mediante un espectrofotómetro por transformada de Fourier "Nicolet Magna 560", perteneciente a la Gerencia Química de la CNEA.

Las propiedades ópticas y térmicas de nuestros recubrimientos, se compararon con los medidos de una muestra comercial de procedencia alemana, la misma posee un recubrimiento de TiNO_x (oxinitruro de titanio). Según el catálogo del fabricante, esta muestra posee una absorbancia $\alpha = 0.95$ y una emitancia $\varepsilon = 0.04$, o sea, una selectividad superior a 23.

En la figura 3 se observan las absorbancias espectrales de un recubrimiento de Si_3N_4 y de una muestra comercial con TiNO_x . Como se ve, ambas superficies presentaron absorbancias muy similares. Tanto la muestra recubierta con Si_3N_4 con nuestra técnica, como la comercial recubierta con TiNO_x , arrojaron un valor promedio de absorbancia del 96% en todo el espectro visible.

Por otro lado, para comparar el grado de emisividad térmica de nuestras superficies con el de la muestra comercial, se obtuvieron las reflectancias espectrales en el IR. La figura 4 expone estos espectros comparativos en un rango de longitudes de onda de interés para nuestro trabajo. En dicha figura se puede observar que para $\lambda = 5\ \mu\text{m}$ (longitud de onda para la cual una superficie a 300°C tiene el máximo de emisión térmica) nuestro recubrimiento refleja más del 80%, o sea es un buen reflector, y por ende es un mal emisor térmico. Se pudo determinar además, que en el rango IR total medido (2.5 a $15\ \mu\text{m}$) el valor promedio de reflectancia de nuestra superficie es del 87.4 %.

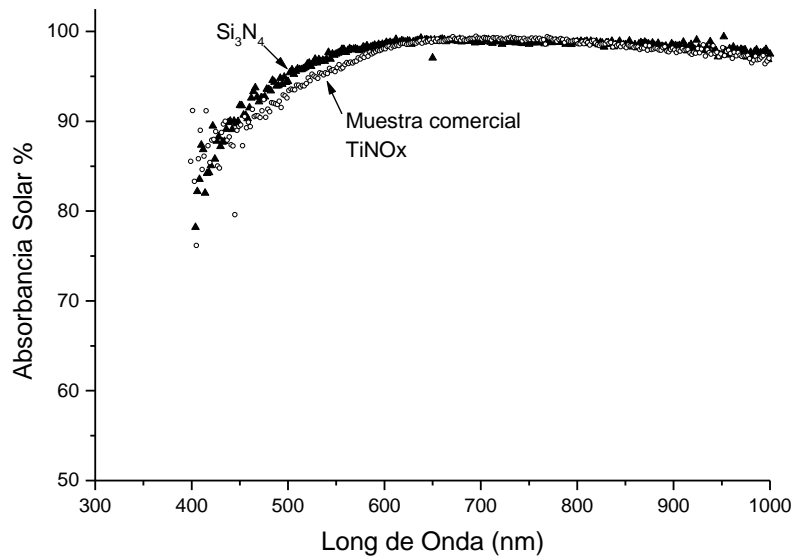


Figura 3. Reflectogramas de absorbancias en el espectro solar de un depósito de Si₃N₄ y de una muestra comercial de TiNOx.

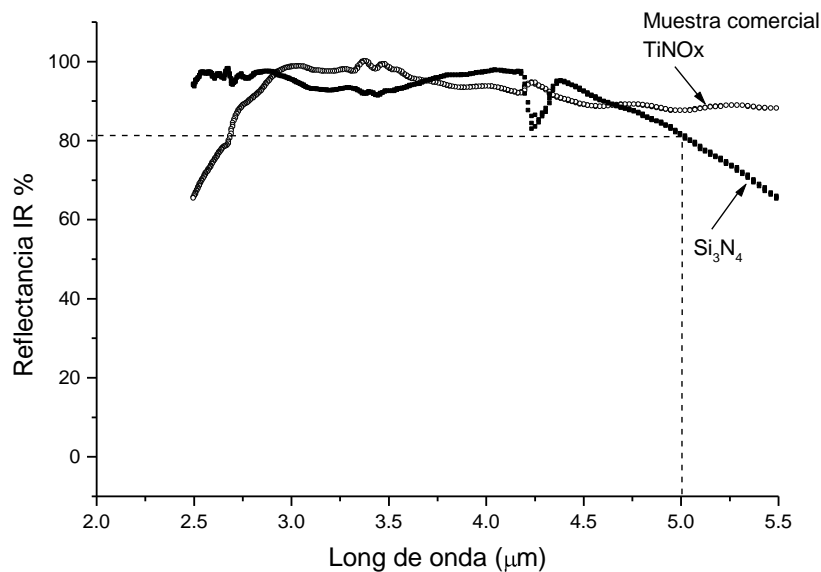


Figura 4. Reflectancias en el IR de una muestra de Si₃N₄ y de una muestra de TiNOx comercial.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron por PECVD recubrimientos de Si₃N₄ para aplicaciones fototérmicas a altas temperaturas. En las condiciones descritas en el trabajo, se obtuvieron recubrimientos de buena adherencia a los sustratos. Las superficies obtenidas se caracterizan por ser altamente absorbentes de la radiación solar, con un valor promedio de absorbancia en ese espectro del 96%. Se determinó además, que las superficies presentan un bajo grado de emisividad térmica, ya que el valor promedio de reflectancia IR en el rango 2.5 a 15 μm resultó de aproximadamente el 87%. Actualmente se están haciendo ensayos de envejecimiento térmico a temperaturas cercanas a los 300°C, con el fin de establecer si se producen cambios en las propiedades de las superficies.

REFERENCIAS

1. G. Hass and M.H. Francombe, Editors, "Physics of Thin Films", vol. 10, Academic press, New York (1978).
2. K.D. Lee, W.Ch. Jung and J.H. Kim. "Thermal Degradation of Black Chrome Coatings". Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 63, Issue 2, 1 July 2000, pages 125-137. (*paper*).
3. H.C.Baeshilia, N.Selvacumar, K.S. Rajan, A. Biswas. "Spectrally Selective NbAlN/NbAlON/Si₃N₄ Tandem Absorber for High-Temperature Solar Applications". Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 92, Issue 4, April 2008, pages 495-504. (*paper*).
4. S.M. Rosnagel, J.J. Cuomo & W. D. Westwood. "Handbook of Plasma Processing Technology". Cap 2, Ed. by, Noyes Publications, New Jersey, (1990). (*libro*).