

Influencia del tratamiento térmico sobre el espesor y porosidad de películas delgadas de ZrO_2 obtenidas por la ruta sol-gel

A. DÍAZ-PARRALEJO¹, F. GUIBERTEAU¹, R. CARUSO

¹Departamento de Electrónica e Ingeniería Electromecánica. Escuela de Ingenierías Industriales. Universidad de Extremadura. 06071 Badajoz, España
Investigador invitado del Instituto de Física Rosario (CONICET-UNR). 2000 Rosario (Argentina)

El este trabajo se investigan los mecanismos de densificación de películas delgadas de zirconia obtenidas por vía sol-gel y depositadas mediante la técnica *dip-coating*. Nuestro interés se centra en la determinación del espesor y porosidad de películas tratadas a temperaturas en el rango 100-1100 °C. Para ello, se ha utilizado exclusivamente la técnica de espectrofotometría. Los resultados de este trabajo tienen interés para el diseño controlado de recubrimientos sol-gel de ZrO_2 .

Palabras clave: Recubrimientos, sol-gel, inmersión, ZrO_2 , espesor, porosidad.

Influence of the heat-treatment on thickness and porosity of thin-films obtained by sol-gel route

The present work is aimed to investigate the thermal densification mechanisms of sol-gel zirconia thin films deposited by dip coating, with particular emphasis on thickness and porosity evolution at different firing treatments (100-1100°C). For this purpose, we have only used data from transmission spectrum. Implications for controlled design of sol-gel zirconia films will be considered.

Key words: Thin films, zirconia, sol-gel, dip-coating, thickness, porosity.

1. INTRODUCCIÓN

En numerosas aplicaciones tecnológicas los materiales operan bajo condiciones extremas (temperatura, presión, ambiente corrosivo, etc.) que pueden provocar su deterioro. Sin embargo, no siempre es necesario sustituir completamente un material, cuando éste no es apto para una determinada aplicación, sino que bastaría con mejorar sus propiedades superficiales (resistencia a erosión, corrosión, propiedades térmicas, etc.). En particular, la protección superficial mediante recubrimientos cerámicos se utiliza para resolver este tipo de problemas, de forma que su estudio y desarrollo constituye un área de gran interés tecnológico (1,2).

La vía sol-gel es una alternativa de gran interés para obtener recubrimientos cerámicos delgados (3). El rendimiento de las películas sol-gel depende fuertemente de su porosidad y calidad estructural, argumentándose con frecuencia que la presencia de grietas y poros degradan sus propiedades y, como consecuencia, su eficacia como protección (4). Por esta razón, es muy importante controlar estas propiedades durante las diferentes etapas del proceso de fabricación. Otro aspecto a destacar de gran importancia tecnológica es el control del espesor del recubrimiento, que depende de las propiedades de la disolución (densidad, viscosidad, etc.), del proceso de depósito (velocidad de extracción) y del tratamiento térmico de sinterización (temperatura y tiempo). Si se pretenden diseñar recubrimientos con espesores predeterminados y porosidad controlada, será necesario conocer en cada caso su relación con las variables mencionadas.

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio sobre recubrimientos sol-gel de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 (3 mol %). Nuestro interés se centra en el análisis del proceso de densificación gel poroso-sólido denso. Para ello, se han efectuado tratamientos de sinterización en el rango de temperaturas 100-1110 °C, utilizando como sustratos láminas de cuarzo fundido (SiO_2 99.9 %). Los valores de la porosidad de estos recubrimientos, en función de la temperatura de tratamiento sugieren claramente la existencia de tres dominios de densificación. Estos resultados tienen ciertas implicaciones para la fabricación controlada de recubrimientos sol-gel.

2. MATERIAL Y MÉTODO EXPERIMENTAL

Las disoluciones precursoras fueron preparadas mediante agitación de una mezcla de n-propóxido de zirconio (ZNP), disuelto en propanol (PrOH) con ácido nítrico (HNO_3). Para evitar la precipitación de compuestos insolubles, la preparación de la disolución se realiza en atmósfera de nitrógeno. Esta disolución se mezcla con otra de acetato de ytrio (AcY) disuelto en propanol con HNO_3 . Tras 1 hora de agitación, se agrega agua destilada manteniendo la agitación durante 10 horas. Al final de este proceso se obtiene una disolución con relación molar (ZNP+AcY)/PrOH/ H_2O / HNO_3 igual a 1/15/6/1, que se mantiene en cámara frigorífica a -10 °C para minimizar su posible envejecimiento.

Para determinar la densidad de las disoluciones se ha utilizado un picnómetro para líquidos de 10 ml. Para medir la viscosidad dinámica de las disoluciones se ha empleado un viscosímetro de capilaridad marca Cannon-Fenske, modelo 33-C.

Los sustratos utilizados fueron portaobjetos de vidrio sódico-cálcico y láminas de cuarzo fundido de 70x25x2 mm que han sido suministrados por Goodfellow. Las películas han sido depositadas mediante la técnica de inmersión (*dip-coating*). Seguidamente, la película se someten a un proceso de secado durante 1 hora a 100 °C y, finalmente, a un tratamiento de sinterización a una cierta temperatura en el rango entre 100 y 1100 °C. También se ha analizado la influencia del tiempo de sinterización. Para la fabricación de recubrimientos multicapas, se repite el proceso depósito/secado/sinterización tantas veces como número de capas se quieran depositar.

Para la determinación del espesor y la porosidad de las películas se han utilizado espectros de transmisión, obtenidos con un espectrofotómetro modelo UV 310-PC de la marca SHIMADZU. En la figura 1 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de transmisión correspondientes a recubrimientos tratados a 100 °C, 500 °C y 1000 °C. Utilizando el método de Swanepoel (5), se determina en primer lugar el índice de refracción, $n(\lambda)$. La medida de máximos y mínimos del espectro permite la determinación del espesor, e_f , del recubrimiento a partir de la siguiente expresión:

$$e_p = M \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (1)$$

donde $M = 1$ para dos máximos o mínimos consecutivos y $M = \frac{1}{2}$ para un máximo y un mínimo consecutivos, siendo n_1 y n_2 los índices de refracción correspondientes a los extremos seleccionados y cuyas longitudes de onda son λ_1 y λ_2 respectivamente. La porosidad, P , del recubrimiento se obtiene a través de la expresión:

$$P = 100 \left[1 - \frac{\left(\frac{n_p^2}{n_t^2} - 1 \right)}{\left(\frac{n_p^2}{n_t^2} - 1 \right)} \right] \quad (2)$$

donde, n_p y n_t son los índices de refracción correspondientes a la región visible del espectro (500-600 nm) del recubrimiento (poroso) y del mismo material denso (teórico), respectivamente (6).

Para determinar el espesor crítico, e_c , de los recubrimientos se han depositado películas a diferentes velocidades de extracción, a partir de una misma solución previamente caracterizada (densidad y viscosidad). Seguidamente, se observan los recubrimientos al microscopio óptico para detectar la presencia o no de grietas. El espesor crítico vendrá determinado por el espesor del recubrimiento realizado a la mayor velocidad y libre de grietas.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

El espesor crítico de las películas sinterizadas a 500 °C durante 2 horas es 192 ± 5 nm. En la figura 2 se muestran los valores de los espesores y porosidades de los recubrimientos, en función de la velocidad de extracción, correspondientes al tratamiento térmico descrito. A partir de estos resultados es posible obtener el parámetro de ajuste J (0.29 ± 0.02) de la ecuación de Guglielmi y Zenezini (7), que relaciona el espesor de la película depositada, e_p , con características físico-químicas de la disolución y del material depositado en la forma:

$$e_p = J \cdot \frac{C_p \cdot 10^{-3}}{\rho_p} \cdot \left(\frac{\gamma \cdot v}{\rho_s \cdot g} \right)^{1/2} \quad (3)$$

donde γ es la viscosidad de la disolución (cP), ρ_s la densidad de la disolución (g/cm^3), v la velocidad de extracción (cm/min), g la aceleración de la gravedad (980 cm/s^2), J un parámetro adimensional relacionado con el flujo y que se ajusta a partir de valores experimentales, ρ_p la densidad del recubrimiento sólido (g/cm^3) y C_p la concentración de óxido en la disolución (g/l).

El espesor y porosidad de las diferentes capas individuales en recubrimientos multicapa (tratados a 500 °C durante 2 horas) es similar en todos los casos. De este modo, los sucesivos tratamientos térmicos a que se ven sometidos las capas más internas no parecen afectar a sus características (espesor y porosidad). Además, estos resultados también sugieren que las características del recubrimiento no se ven afectadas por la naturaleza del sustrato utilizado (vidrio o zirconia).

En la figura 3 se muestra el efecto de la temperatura de tratamiento sobre la densificación de los recubrimientos. Los valores de porosidad en función de la temperatura de tratamiento, revelan claramente la existencia de tres dominios bien diferenciados. Entre 100 °C y 300 °C se aprecia una fuerte disminución de la porosidad al aumentar la temperatura, debido probablemente a la extensión de reacciones de policondensación entre grupos Zr-OH que van cerrando la porosidad, a la vez que se eliminan los diferentes residuos orgánicos; conviene destacar que un aumento de temperatura de 200 °C en este dominio supone una reducción de la porosidad del 50%. Entre 300 °C y 800 °C la porosidad

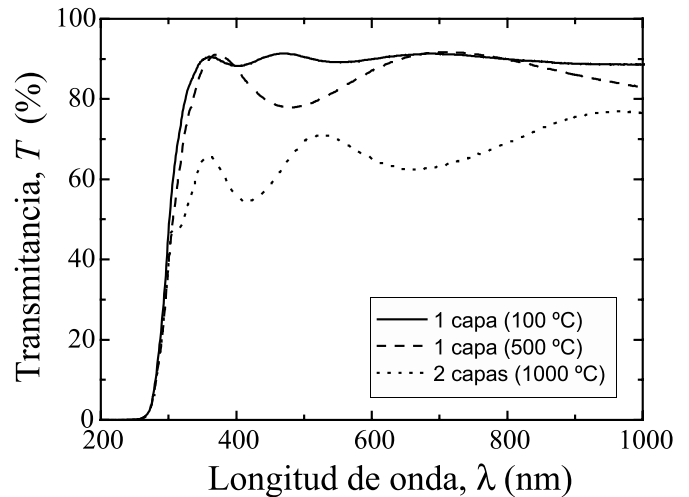


Fig. 1.- Espectros de transmisión de recubrimientos de zirconia tratados a 100 °C, 500 °C (sustratos de vidrio) y 1000 °C (sustrato de cuarzo) durante 2 horas. La velocidad de extracción utilizada en el proceso dip-coating fue en todos los casos de 10 cm/min.

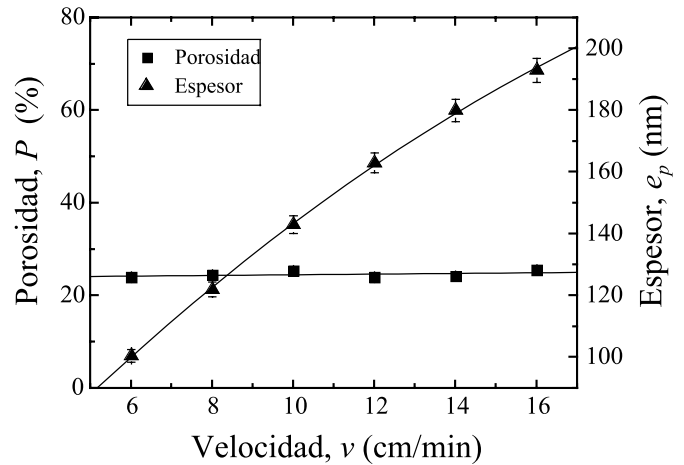


Fig. 2.- Porosidad y espesor de películas de zirconia depositadas sobre sustratos de vidrio y tratadas a 500 °C durante 2 horas, en función de la velocidad de extracción.

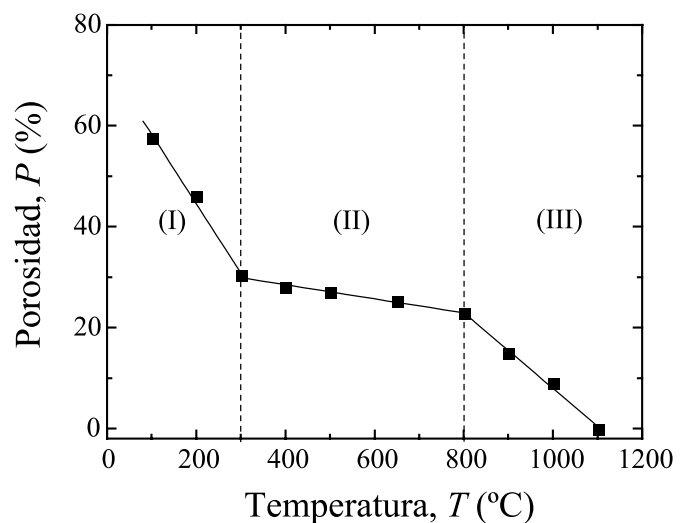


Fig. 3.- Porosidad de películas de zirconia depositadas sobre sustratos de cuarzo y tratadas a temperaturas en el rango 100-1100 °C durante 2 horas (velocidad de extracción 10 cm/min).

se reduce tan sólo en un 7 %. Finalmente, entre 800 °C y 1100 °C se aprecia nuevamente una importante reducción de la porosidad al aumentar la temperatura (30 %). Una posible justificación para estos resultados es que la cristalización de la película se inicia a partir de 300-400 °C; de hecho, en trabajos previos se ha puesto de manifiesto que a 500 °C estos recubrimientos tienen estructura cúbica (8). La densificación de recubrimientos cristalinos implica necesariamente la activación de mecanismos de difusión que, lógicamente, sólo serán eficaces a temperaturas suficientemente elevadas (superiores a 0.3-0.4 veces la temperatura de fusión). De este modo, es posible justificar, al menos cualitativamente, la densificación del recubrimiento a temperaturas superiores a 800°C

En cuanto a la posible influencia del tiempo de tratamiento, en la figura 4 se muestran los resultados obtenidos para tratamientos efectuados a 100, 500 y 900 °C. Estos resultados revelan que la porosidad disminuye al aumentar el tiempo para los tratamientos efectuados a 100 °C y a 900 °C, pero no así para el recubrimiento tratado a 500 °C, manifestando nuevamente la existencia de tres dominios de densificación bien diferenciados. Además, estos resultados son coherentes con la justificación descrita en el párrafo anterior, ya que un aumento del tiempo de tratamiento térmico facilitarían la eliminación de orgánicos (entre 100 y 300 °C) y, además, facilitarían los procesos de difusión a temperaturas suficientemente elevadas (entre 800 y 1100 °C).

Si se tiene en cuenta que en todos los casos las películas fueron previamente secadas a 100 °C y que, según lo expuesto anteriormente, el tiempo tiene una cierta influencia a esta temperatura, podríamos deducir que la porosidad de los recubrimientos a diferentes temperaturas depende del tiempo de secado a 100 °C. En la tabla I, se muestran los valores de porosidad, *P*, y espesor, *e_p*, de diferentes recubrimientos con distintos tiempos de secado y tratados durante 2 horas a 500 °C y a 900 °C. Como puede apreciarse, los resultados sugieren que las características de los recubrimientos dependen exclusivamente del tratamiento final y no del tiempo de secado.

TABLA I.- POROSIDAD, *P*, Y ESPESOR, *e_p*, DE RECUBRIMIENTOS DE ZIRCONIA TRATADOS A 500 °C Y 900 °C TRAS DIFERENTES TIEMPOS DE SECADO A 100 °C (VELOCIDAD DE EXTRACCIÓN 10 CM/MIN).

Tiempo de secado a 100 °C / (Porosidad)	Tratamiento 500 °C / 2 h		Tratamiento 900 °C / 2 h	
	<i>P</i> (%)	<i>e_p</i> (nm)	<i>P</i> (%)	<i>e_p</i> (nm)
1 hora / (58 %)	25,5	144	14,2	124
2 horas / (57,5 %)	24,8	138	14,1	120
4 horas / (56,8 %)	25,5	139	13,8	120
8 horas / (55,5 %)	25,4	140	13,3	115
24 horas / (52 %)	24,5	135	13,5	118
48 horas / (48 %)	25,5	142	13,5	121
Valores medios	25,2	140	13,7	120

Los resultados de este estudio tienen ciertas implicaciones de interés. En primer lugar conviene destacar que una vez eliminados los orgánicos no parece recomendable aumentar excesivamente la temperatura de sinterización. Efectivamente, este aumento tan sólo densifica ligeramente el recubrimiento y, sin embargo, podría provocar una cierta degradación del sustrato masivo que se desea proteger, especialmente en el caso de sustratos metálicos. Obviamente, éste aumento de temperatura sólo sería recomendable si se mejora la adhesión del recubrimiento o si se forman interfases que pudieran ser de interés para proteger el sustrato.

5. CONCLUSIONES

Los resultados descritos permiten deducir las siguientes conclusiones relativas a la obtención de películas delgadas de zirconia por vía sol-gel:

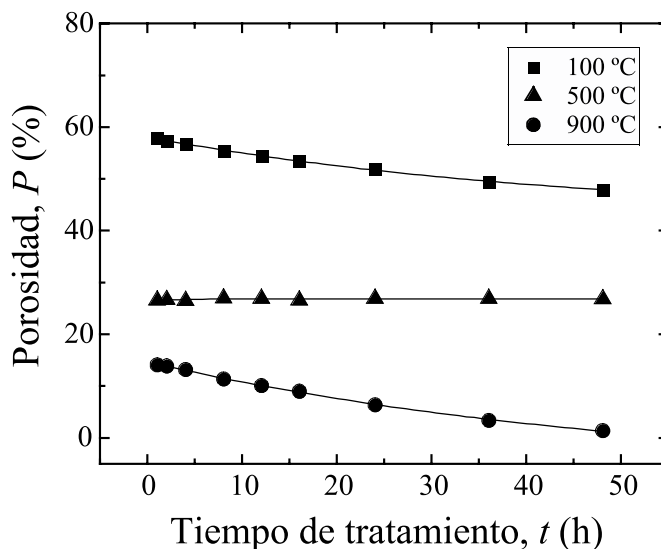


Fig. 4.- Porosidad de películas de zirconia tratadas a diferentes temperaturas en función del tiempo de tratamiento (velocidad de extracción 10 cm/min).

- a) Las características del recubrimiento no dependen del tiempo de secado sino exclusivamente del tratamiento térmico final.
- b) La reducción de porosidad que se observa entre 100 y 300 °C se debe principalmente a la extensión de las reacciones de poli-condensación entre grupos Zr-OH que van cerrando la porosidad.
- c) Entre 300 y 800 °C la reducción de porosidad observada es tan sólo un 7%, por otro lado, el tiempo de tratamiento no parece afectar a las características de las películas depositadas. Por ello, no parece muy adecuado aumentar la temperatura o el tiempo de tratamiento para reducir la porosidad, especialmente si el sustrato puede degradarse. En el caso de sustratos metálicos, parece adecuado utilizar temperaturas de tratamiento alrededor de 400-500°C.
- d) A temperaturas superiores a 800 °C, la porosidad del recubrimiento se reduce notablemente al aumentar la temperatura o el tiempo de tratamiento, permitiendo alcanzar la densificación prácticamente total del recubrimiento.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. M. Atik y M. A. Aegerter, "Proc. sixth international workshop on glasses and ceramics from gels Seville 1991", *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148, 813-819 (1992).
2. H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu y S. Wang, "Oxidation protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings", *Material Letters*, 51 320-324 (2001).
3. H. Dislich, "Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty shapes", L. C. Klein, p. 51 (Noyes, N. J.) 1988.
4. W. Boysen, A. Frattini, N. Pellegrini y O. de Sanctis, "Protective coatings on copper prepared by sol-gel for industrial applications", *Surface and Coatings Technology*, 122 14-17 (1999).
5. R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16 1214-1222 (1983).
6. B. E. Yoldas, "Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces", *Applied Optics*, 19 [9] 1425-1429 (1980).
7. M. Guglielmi and S. Zenezini, "The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121 303-303 (1990).
8. R. Caruso, A. Díaz-Parralejo, P. Miranda y F. Guiberteau, "Controlled preparation and characterization of multilayer sol-gel zirconia dip-coatings", *J. Mater. Res.*, 16 [8] 2391-2398 (2001).

Recibido: 1.2.03
Aceptado: 30.11.03