

Estructura y porosidad de recubrimientos híbridos de SiO₂

J. GALLARDO¹, P. GALLIANO¹, A. DURÁN²

¹Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (CONICET), Mar del Plata, Argentina.

²Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Antigua Carretera de Valencia, km 24.300-28500 Arganda del Rey (Madrid), España

El estudio de la porosidad de los recubrimientos híbridos de SiO₂ obtenidos por sol-gel es importante dado que tanto el porcentaje como la morfología de los poros determinan sus propiedades más significativas. En este trabajo se presentan dos metodologías para caracterizar la porosidad en capas de MTES/TEOS en función del tratamiento térmico y la composición. En primer lugar se ha determinado el porcentaje de porosidad mediante elipsometría, modificando el índice de refracción del SiO₂ vítreo para un sistema híbrido, utilizando el concepto de propiedades molares aditivas, empleado habitualmente en el estudio de mezclas poliméricas. Por otro lado, se analizó y optimizó un método que involucra el análisis de los espectros FT-IR de las capas de SiO₂ en la región comprendida entre 1300 y 960 cm⁻¹. El ajuste y deconvolución de los espectros ha permitido determinar cuando son necesarias una o dos curvas para ajustar el hombro que afecta a la banda principal del SiO₂ (a 1080cm⁻¹ aproximadamente), y su evolución con la temperatura. Una de las bandas se ha asignado a la porosidad de la capa y la otra a la densificación de la red. Ambas metodologías conducen a resultados coherentes y similares, probando la consistencia de los modelos.

Palabras Clave: Estructura, Porosidad, Recubrimientos por sol-gel, Elipsometría, Espectroscopía infrarroja

Structure and porosity of hybrid SiO₂ coatings

Morphology and volumetric fraction of pores (V_p), determine several properties of sol-gel coatings. In this work, two methodologies for porosity characterisation of sol-gel hybrid SiO₂ coatings as a function of starting compositions and thermal treatment conditions are proposed. V_p was determined from ellipsometric measurement of the refractive index (n). A theoretical correction of n for SiO₂ for hybrid system is suggested by employing additive molar properties. An FT-IR method that involves the analysis and fitting of infrared spectra between 1300-960 cm⁻¹ is derived from previous results. From the thermal evolution of the FT-IR spectra different signals and its evolution were assigned to optical modes activated by porosity and SiO₂ network densification. Correspondence between thermal evolution of porosity obtained by means of both of the studied methodologies supports these assignments.

Key-words: Structure, Porosity, Sol-gel coatings, Ellipsometry, Infrared Spectroscopy

1. INTRODUCCIÓN

La técnica sol-gel permite la obtención de recubrimientos híbridos sobre distintos sustratos, con propiedades intermedias entre los materiales vítreos y los polímeros, e interesantes perspectivas tecnológicas [1]. Su preparación requiere la incorporación de alquilalcóxidos, que contienen grupos orgánicos ligados al silicio mediante enlaces covalentes no hidrolizables. Estos recubrimientos híbridos presentan espesores mucho mayores, mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión que los recubrimientos inorgánicos [2, 3]. La presencia de los grupos orgánicos afecta las propiedades fisicoquímicas de la superficie de los poros [4, 5], reduciendo, por ejemplo, las tensiones durante el secado y consecuentemente el riesgo de fisuración del recubrimiento.

El metiltrietoxisilano (MTES) es uno de los precursores empleados para la introducción de grupos orgánicos en las capas, en este caso, grupos metilo. Los grupos metilo actúan como modificadores de la red de SiO₂, reduciendo el grado de conectividad, incrementando la plasticidad, permitiendo una mejor densificación durante el secado y confiriendo carácter hidrofóbico a la superficie de los poros presentes en la capa resultante [6]. Por otro lado, la incorporación de MTES implica la formación de agregados más pequeños en el sol precursor [7], afectando la forma y el tamaño de la porosidad remanente en la película, de forma tal que se reduce la contracción del recubrimiento durante el tratamiento térmico.

Sin embargo, el estudio de la porosidad de las capas híbridas resulta complejo, y pueden mencionarse dos metodologías para su evaluación. El primer método, propuesto por Almeida y col.[8], involucra el análisis del espectro IR de las capas. Específicamente, la evolución de la relación de absorbancias entre la señal principal del SiO₂ (1050-1080cm⁻¹) y el hombro que aparece afectándolo a mayores frecuencias, proporcionaría una medida cualitativa de la variación de la porosidad de la capa. La presencia de este hombro se asocia a las componentes ópticas longitudinales de la vibración de tensión asimétrica a altas frecuencias del enlace Si-O-Si, activadas por la presencia de porosidad [9, 10].

Por otro lado, la determinación del índice de refracción de un material poroso por elipsometría, permite estimar en forma cuantitativa la fracción volumétrica de porosidad en el mismo. Para ello, se requiere referir este valor al del índice de refracción del material denso mediante la expresión de Lorenz-Lorentz. Esto representa un obstáculo en el caso de materiales híbridos, debido a la dificultad de obtener muestras densas con la misma composición para determinar experimentalmente su índice de refracción.

En este trabajo, se revisan las técnicas mencionadas para el estudio de la porosidad, adaptándolas para su utilización en el estudio de recubrimientos híbridos de SiO₂. El estudio se ha realizado sobre recubrimientos obtenidos a partir de soles híbridos con una relación molar MTES/TEOS=60/40, composición que permite la obtención de los mayores espesores críticos en este sistema [2, 3]. La porosidad se estudia en función de la proporción orgánico/inorgánico de la capa, derivada tanto de la composición inicial del sol como de los tratamientos térmicos aplicados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación y caracterización de los recubrimientos

Los soles híbridos se prepararon a partir de tetraetil-ortosilicato (TEOS, Aldrich) y metiltrietoxisilano (MTES, Aldrich) como precursores, usando HCl (0.1N) y ácido acético como catalizadores. Las soluciones finales se ajustaron a una concentración de SiO₂ de 180g/l y una relación H₂O/(TEOS+MTES) (\bar{R}) igual a 2.

Como sustratos se utilizaron obleas de silicio de diámetro de 3.1 cm y espesor de 0.47- 0.53 mm y ambas caras con pulido especular. Las obleas se lavaron con agua y detergente, se enjuagaron con agua destilada y se trataron en ultrasonidos durante 15 minutos en alcohol. Las piezas se recubrieron por la técnica de inmersión y extracción a velocidad controlada, utilizando una velocidad constante de extracción de 27 cm/min. Las muestras recubiertas se trataron térmicamente en horno eléctrico durante 1 hora a temperaturas entre 300 y 700°C, en atmósfera de aire.

El espesor de las capas se midió con un perfilómetro Talystep (Talyprof, UK) y por elipsometría (elipsómetro espectral de polarizador rotatorio ES4G, SOPRA). Las modificaciones químicas de los recubrimientos después de los distintos tratamientos térmicos se evaluaron mediante espectrofotometría infrarroja en modo de transmisión (FT-IR, Bruker IFS 125), estudiando la evolución de las señales correspondientes a los grupos Si-CH₃ (1276cm⁻¹) y Si-O-Si (1050-1080 cm⁻¹). El análisis de los espectros de FT-IR se llevó a cabo mediante la deconvolución de las curvas en los intervalos de frecuencia de interés.

2.2 Determinación de la porosidad por FT-IR

Para evaluar la modificación de la porosidad de las capas con la composición y las variables de procesamiento, se realizó la deconvolución de los espectros de absorbancia de los recubrimientos en la región comprendida entre 1300-960 cm⁻¹, considerando una línea base que abarcó todo el conjunto. Para la deconvolución se utilizó el programa Peakfit.

El análisis de estos resultados se realizó tomando como base el método propuesto por Almeida y col.[8] con algunas modificaciones. En este caso, se evaluó la evolución de las áreas de las curvas requeridas para el ajuste del hombro que afecta a la señal principal de la SiO₂ (en lugar de la absorbancia de las mismas), normalizadas respecto al área del pico principal (situado a 1050-1080cm⁻¹). La opción de considerar el área bajo las curvas en lugar de la medida de absorbancia se basa en que las señales consideradas presentan picos poco definidos y muy anchos.

2.3 Determinación de la porosidad mediante elipsometría

Para contrastar los resultados obtenidos por FT-IR, se determinó la porosidad mediante medidas elipsométricas. El método consiste en la determinación del índice de refracción de la muestra porosa, calculando el volumen de poro a partir de la expresión de Lorenz-Lorentz:

$$\frac{(n_c^2 - 1)}{(n_c^2 + 2)} = (1 - v_{poro}) \left[\frac{(n_s^2 - 1)}{(n_s^2 + 2)} \right] + v_p \left[\frac{(n_{poro}^2 - 1)}{(n_{poro}^2 + 2)} \right]$$

donde n_c , n_{poro} y n_s son los índices de refracción de la capa, del material en el interior de los poros [11], y n_s el índice de refracción del material con igual composición pero completamente denso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2 Determinación de la porosidad por FT-IR

Para el ajuste del hombro que afecta a la banda principal del SiO₂ (1050-1080cm⁻¹) fueron necesarias una o dos curvas gaussianas, en función de la temperatura de sinterizado de la capa. Una de las curvas está centrada en una frecuencia de 1140cm⁻¹ en tanto la segunda se sitúa a 1200cm⁻¹. Ambos máximos se mantuvieron como las frecuencias óptimas para ajustar las curvas IR en todo el intervalo de temperaturas de tratamiento estudiadas. La evolución del área bajo ambas curvas, referidas al área de la señal principal de SiO₂ se representa en la figura 1. Para el tratamiento a 300°C el ajuste del hombro se logra sólo con la curva correspondiente a 1140cm⁻¹. Para temperaturas de sinterizado mayores, fueron necesarias ambas curvas en el ajuste del hombro, y para el caso del tratamiento de 700°C la curva centrada en 1140 cm⁻¹ no presentó un aporte significativo al área total del hombro.

Tanto la SiO₂ vítrea como el cuarzo muestran la presencia de una banda a 1200 cm⁻¹ en sus espectros FT-IR [12], que se asigna a una vibración antisimétrica del enlace Si-O-Si [13]. En el presente estudio, el crecimiento lineal del área de la curva a 1200 cm⁻¹ al aumentar la temperatura de tratamiento térmico permite relacionar esta banda con el incremento de densidad y rigidez de la red de SiO₂ de la capa [14].

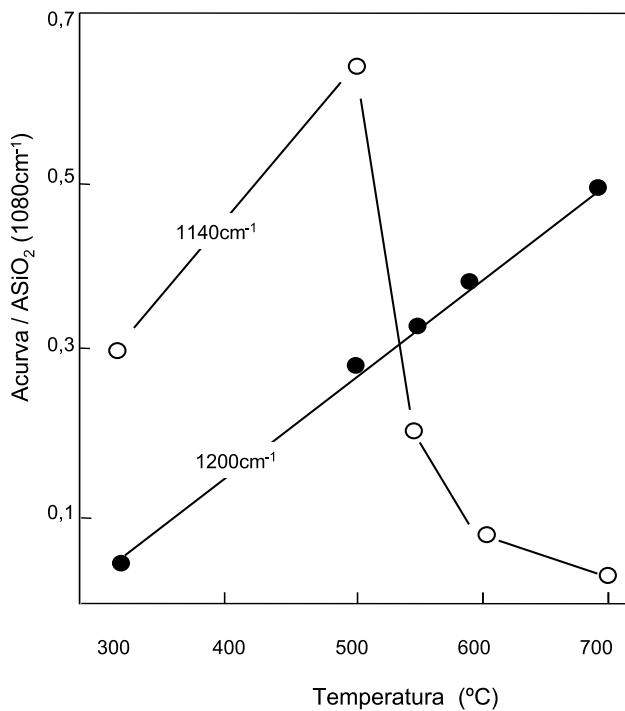


Figura 1 Evolución de las señales a 1140cm⁻¹ y 1200 cm⁻¹ correspondientes al ajuste del espectro de FT-IR (referidas a la señal principal en IR de SiO₂ a 1080cm⁻¹) con el tratamiento térmico. (Líneas como guía).

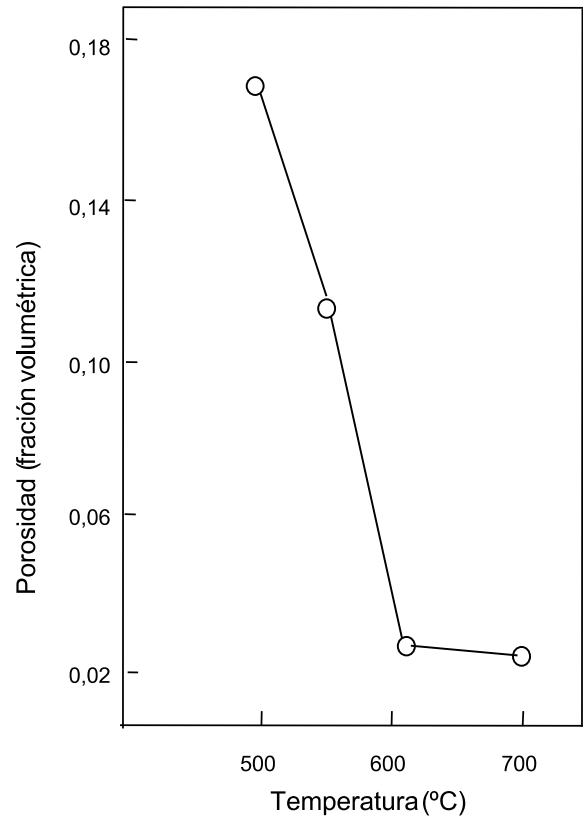


Figura 2 Variación de la porosidad evaluada por elipsometría a partir del índice de refracción del SiO₂ vítreo. (Líneas como guía).

A lo largo del tratamiento térmico, se produce la oxidación de grupos metilo y la formación de enlaces SiOH. De la condensación de estos últimos deriva un aumento del entrecruzamiento, que se refleja en el desplazamiento del pico principal de la SiO₂ de una posición inicial de 1050 cm⁻¹, para una temperatura de tratamiento de 300°C, a su posición final a 1080cm⁻¹ [15].

Por el contrario, el área de la curva centrada a 1140cm⁻¹ mostró un crecimiento inicial y una posterior disminución con la temperatura de tratamiento térmico, hasta su desaparición casi completa a 700°C, temperatura a la cual es previsible que el recubrimiento sea totalmente inorgánico y con una porosidad despreciable. En función de la evolución observada para la curva centrada en 1140cm⁻¹ es posible relacionar esta curva con la presencia de porosidad de la capa.

El aumento inicial de área registrado entre las temperaturas de 300 y 500°C, y que indicaría un aumento de porosidad, ha sido observado anteriormente por elipsometría, y se ha relacionado a la eliminación de sustancias en el interior de los poros, a bajas temperaturas. Su disminución posterior y final eliminación para tratamientos de 700°C están de acuerdo con los niveles mínimos de porosidad previstos en este tipo de sistemas.

3.3 Determinación de la porosidad por elipsometría

3.3.a Utilización del índice de refracción del SiO₂ como referencia

El método elipsométrico permite la obtención de valores cuantitativos de la fracción volumétrica de poros presentes en

la capa a partir de la ecuación de Lorenz-Lorentz. En general, se utiliza como referencia el valor de n_{SiO_2} , ya que no es posible sintetizar un material denso de igual composición y realizar una medida experimental de su índice de refracción. La figura 2 muestra los valores de porosidad obtenidos por este método, observándose una disminución constante en el intervalo de temperaturas comprendido entre 500°C y 700°C.

Alternativamente, se propone en este trabajo el uso de una corrección teórica del valor de n empleado como referencia, donde entra en consideración la composición de la capa evaluada.

En mezclas poliméricas, el índice de refracción (n) y el incremento del índice de refracción (dn/dc) pueden ser estimados mediante propiedades molares aditivas. Para soluciones diluidas de polímeros dn/dc es constante (donde c es la concentración de la especie polimérica). Puede medirse experimentalmente, o bien puede calcularse a partir de la contribución de grupos funcionales. Los mejores resultados han sido obtenidos utilizando la ecuación

$$\frac{dn}{dc} = \frac{n_p - n_s}{\rho_p} = \frac{V}{M} \left(\frac{R_v}{M} - M_s \right)$$

donde los subíndices s y p representan al solvente y al polímero respectivamente.

Los valores de n y ρ (densidad) para distintos grupos se encuentran tabulados, al igual que el valor R_v (contribución

del grupo a la refracción molar según Vogel). Esta fórmula permite una excelente predicción de los valores del índice de refracción en medios poliméricos [16].

En este caso, se ha considerado el sistema híbrido constituido por la capa depositada a partir del sol precursor MTES/TEOS como una solución sólida de Si-CH₃ en SiO₂, en la que se supone que todos los CH₃ presentes están unidos a un átomo de silicio y que la concentración inicial provista por los precursores no se ve alterada tras un tratamiento de 300°C, esto es, que no se produce la descomposición de CH₃. De esta manera, se determina una concentración teórica de 0.0774 g/cm³ a 300 C. La variación de la concentración de SiCH₃ para temperaturas superiores se determinó a partir de la señal correspondiente del espectro de FT-IR, situada a una frecuencia de 1276cm⁻¹ (figura 3).

Considerando que para el grupo metilo, V= 23.9cm³/mol, M=15g/mol, y R_v=17.66 y para la SiO₂ densa, n=1.457, resulta

$$dn/dc = -0.446$$

que indica una disminución del índice de refracción del sólido con el aumento de la concentración de metilos. Finalmente, la variación del índice de refracción por la presencia de metilos se estima como

$$\Delta n = -0.446 \times \Delta C_{(CH_3)}$$

y

$$n_{sólido} = n_{solvente} + \Delta n$$

Estos valores se introdujeron en los cálculos de porosidad con la ecuación de Lorenz-Lorentz para cada concentración de grupos metilo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4, junto con los resultados obtenidos a partir del valor de n para la SiO₂ densa.

Los valores de porosidad obtenidos por uno y otro método se aproximan a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta, conforme la concentración de CH₃ en las capas disminuye. Por tanto, si bien el comportamiento es cualitativamente similar, la influencia de la concentración de metilos se manifiesta en una reducción de la porosidad estimada, fundamentalmente a bajas temperaturas. Sin embargo, el valor de porosidad calculado para T=300°C no se considera representativo, debido a que a dicha temperatura permanecen en el interior de los poros sustancias derivadas de la síntesis que impiden utilizar la expresión de Lorenz-Lorentz con n_{poro}=1.

3.4 Análisis comparativo de los resultados

Los valores de porosidad en función de la temperatura, determinados por elipsometría y calculados a partir del índice de refracción corregido, se muestran en la figura 5 junto al área relativa de la curva centrada en 1140cm⁻¹, asignada a la presencia de porosidad. Si se hacen coincidir los puntos de ambas curvas correspondientes a la máxima porosidad determinada a las temperaturas de estudio (correspondiente a T=500°C) es posible apreciar una significativa concordancia entre los valores correspondientes a mayores temperaturas obtenidos por uno y otro método, mostrando la consistencia de los resultados obtenidos por ambas metodologías.

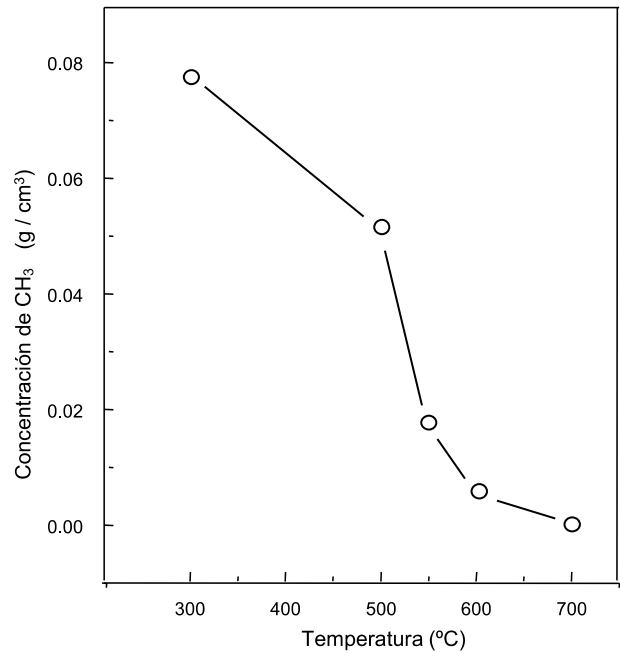


Figura 3 Evolución de los grupos SiCH₃ con el tratamiento térmico a partir de FT-IR (señal a 1276 cm⁻¹). (Líneas como guía)

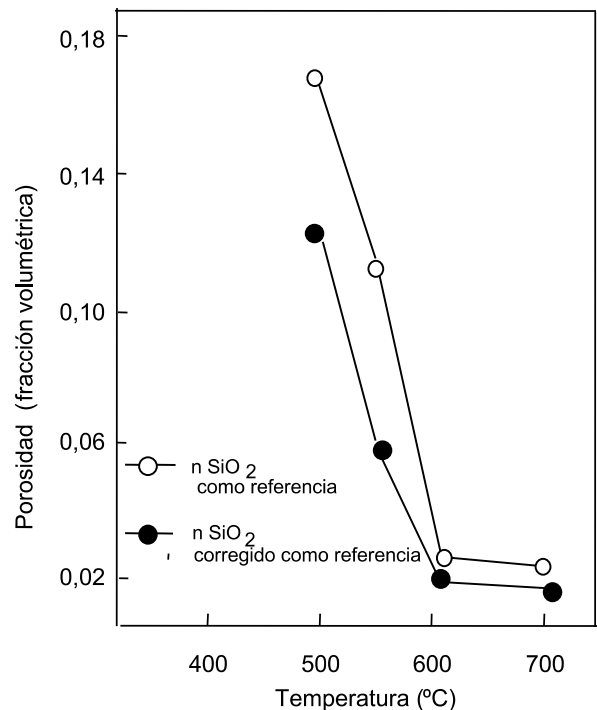


Figura 4. Evaluación de la porosidad por elipsometría considerando el índice de refracción de la SiO₂ vítrea y el valor corregido para SiO₂ híbrida según contenido de orgánicos. (Líneas como guía)

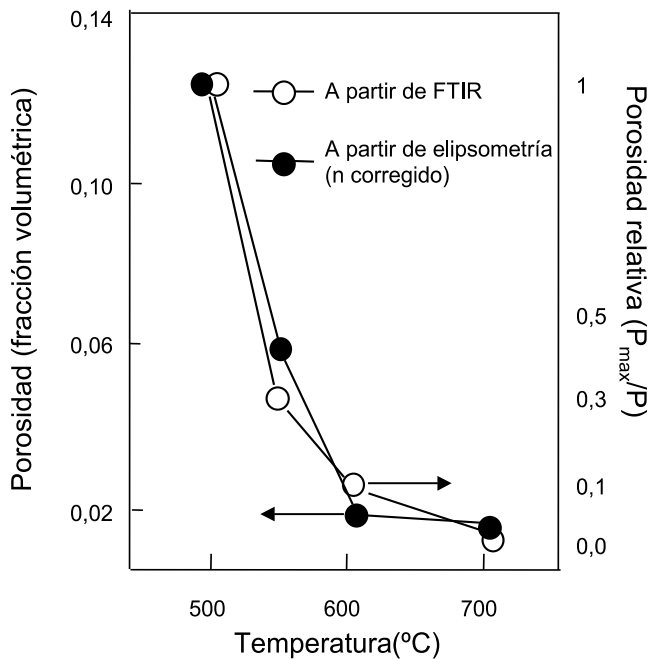


Figura 5 Comparación de la evolución de la porosidad a partir de FT-IR y de elipsometría a partir del índice de refracción corregido para la SiO₂ híbrida. (Líneas como guía)

La densificación llega al 98% para un tratamiento de 700°C según se desprende de los resultados obtenidos por el método elipsométrico, temperatura a la cual la señal de IR a 1140cm⁻¹ desaparece.

4. CONCLUSIONES

La porosidad de recubrimientos híbridos de SiO₂ se evaluó mediante la modificación de metodologías empleadas previamente para capas de materiales inorgánicos.

La corrección teórica del índice de refracción como función de su carácter híbrido (determinado por el contenido de grupos orgánicos estructurales) permite determinar la porosidad a partir de medidas de elipsometría.

El análisis de la deconvolución de espectros FT-IR de las capas de SiO₂ ha permitido relacionar una señal constituyente del hombro que afecta al pico principal de SiO₂ con la variación del volumen de poro de los recubrimientos. Esto permite el estudiar en forma cualitativa la evolución de la porosidad. Paralelamente, pudo discriminarse la señal que se asigna a la rigidización de la estructura de SiO₂.

Las metodologías descritas han sido evaluadas comparativamente, encontrándose una correlación entre los resultados obtenidos por una y otra técnica que soporta la asignación propuesta para los espectros de FT-IR.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. J. Brinker and G.W.Scherer, 'Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing' (Academic Press, San Diego, 1990) p 787
2. J. Gallardo, A. Durán, P. Galliano and J.J. de Damborenea, 'Electrochemical and physiological behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel' Materials and Corrosion, en prensa.
3. M. Aparicio, M. A. Villegas y A. Durán. 'Protección antioxidante de materiales compuestos C/SiC mediante recubrimientos de sílice por sol-gel'. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, **36** [2-3] 119-122 (1997)
4. W. G. Farenholtz, D.M. Smith 'Characterisation of microporous silica gels prepared from modified silicon alcoxides' Mat. Res. Soc. Symp Proc. **271**, 705-709 (1992)
5. G. Scherer 'Sintering of sol gel films' J.Sol gel Sci.Technol. **8**, 353-363 (1993)
6. P. Innocenzi, M.O. Abdirashid and M. Guglielmi 'Structure and properties of sol-gel coatings from MTES and TEOS' J. Sol-Gel Sci. Technol. **3**, 47-55 (1994)
7. P. Innocenzi, 'MTES derived coatings for optical applications' SPIE 2288: Sol Gel Optics III, 87-95 (1994)
8. R. Almeida, G. Pantano, 'Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy' J. Appl Phys **68**, 4225-4230 (1990)
9. R. Almeida, C. Pantano 'Vibrational spectra and structure of silica gel films spun on c-Si substrates' SPIE 1328 Sol-Gel Optics 329-337 (1990)
10. R. Almeida, T. Guiton, C.Pantano 'Characterisation of silica gel by infrared reflection spectroscopy' J. Non-Cryst.Solids. **121**, 193-197 (1990)
11. R. Almeida, C. Vasconcelos, L. Ilharco, 'Relationship between infrared absorption and porosity in silica-based sol-gel films' SPIE 2288: Sol Gel Optics III, 678-682 (1994)
12. R.J.P. Lyon 'Infrared confirmation of 6 fold co-ordination of silicon in stibovite.' Nature **196**, 266-267 (1962)
13. J. R. Ferraro, M.H. Manghnani, A. Quattrochi, 'Infrared spectra of several glasses at high pressures' Phys. Chem. Glasses **13**, 116-121 (1972)
14. D. Crozier, R.W. Douglas 'Study of sodium silicate glasses in the infrared by means of thin films.' Phys. Chem. Glasses **6**, 240-245 (1965)
15. A. Durán, C. Serna, V. Fomes, J.Fernandez Navarro. 'Structural considerations about SiO₂ glasses prepared by sol-gel' J. Non-Cryst. Solids **82** (1986) 69
16. D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers (3rd edition, Elsevier 1990) p 309

Recibido: 09.12.99

Acceptado: 08.08.2000