

FILMES FINOS SOL-GEL DE TiO₂-ZrO₂

SILVA, Ricardo M.; MARINS, Natália H.; PAGANOTTO, Gian F.; CARREÑO, Neftalí L. V.; AVELLANEDA, César O.

CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, Brasil;
ricardomarqueseng@globo.com

1 INTRODUÇÃO

Filmes finos podem ser preparados por várias técnicas diferentes como deposição química de vapor, sputtering, sol-gel, spray pirólise, entre outras [1]. Dentre essas técnicas, spray pirólise e sol-gel são as mais economicamente atrativas. Entretanto, o processo sol-gel tem se tornado um método interessante e promissor na preparação e deposição de filmes finos, uma vez que possibilita o processamento a baixas temperaturas e permite um melhor controle de cada uma das etapas do processo [2].

Há, essencialmente, duas diferentes metodologias para a obtenção de materiais via processo sol-gel. Uma delas consiste no método coloidal que envolve a dispersão de pequenas partículas (5 nm a 0,2 µm) em um líquido para formar um sol que leva a formação de um gel. O outro método existente envolve a polimerização de compostos orgânicos, tais como, alcóxidos para produzir géis com rede contínua [2]. O presente trabalho foi restrito ao processo sol-gel para obtenção de filmes finos de óxidos baseados em precursores organometálicos. Os filmes finos sol-gel podem ser preparados a partir de soluções contendo compostos metálicos, tais como alcóxidos metálicos ou sais, como fonte de cátions, água como componente para promover a reação de hidrólise e alcoóis como solventes.

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores empregados são, usualmente, soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos [3].

Alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, onde grupos orgânicos encontram-se ligados a átomos de metais. Os alcóxidos metálicos apresentam uma propriedade muito notável onde consiste na facilidade de reagir com água, ou seja, hidrolisar. Essa propriedade é muito importante no processo sol-gel, pois a condução dos reagentes (precursores) aos produtos finais (sois) inicia-se por reações de hidrólise [3].

Após as reações de hidrólise e, subsequentemente, das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares. Filmes nanoestruturados são ótimos candidatos para sensores de umidade devido a sua alta área superficial que facilita a adsorção de água [4,5]. Os filmes de ZrO₂ e TiO₂ têm sido preparados por diferentes técnicas tais como, evaporação química a vapor, sputtering e sol-gel. O presente trabalho propõe a preparação de filmes de óxidos compostos por TiO₂-ZrO₂ e seu possível uso em sensores de umidade ou em uma outra aplicação na forma de filmes finos.

O método "spin-coating" (Fig. 1) consiste na deposição de gotas da solução inicial do alcóxido sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação, iniciados com o contato com a umidade do ar presente.

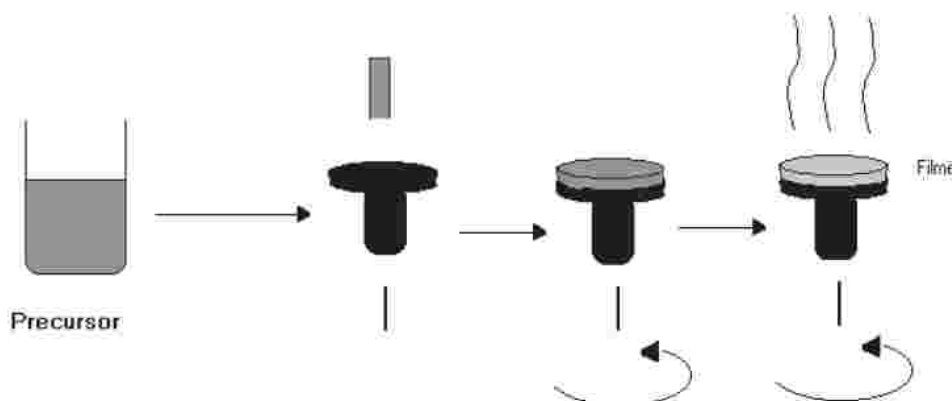


Figura 1 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating”.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

O sol de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ com razão molar Ti/Zr 1:1 foi preparado utilizando isopropóxido de titânio (Across) e isopropóxido de zircônio (Aldrich) como precursores, isopropanol como solvente e ácido acético glacial como catalisador. Inicialmente, adicionou-se o isopropóxido de titânio na presença do ácido acético e álcool isopropílico, onde foi submetido a uma agitação magnética durante 10 min, em seguida, adicionou-se o isopropóxido de zircônio-submetendo o sol a agitação por mais 10 min.

Os filmes foram preparados à temperatura ambiente, através de deposição sobre lâminas de microscópio. As lâminas de ITO, antes de serem usadas, foram cuidadosamente limpas com detergente, enxaguadas com água bidestilada e etanol e, finalmente, secadas à temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$. Depois de secas, a solução foi depositada sob as lâminas utilizando a técnica de spin-coating com rotação de 3000 rpm durante 20 s. Os filmes obtidos foram hidrolisados no ar durante poucos minutos e calcinados à uma temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min em atmosfera de ar.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos na Fig. 2, obtidos na análise por difração, mostram a cristalinidade do dióxido de titânio, dióxido de zircônia e a mistura entre ambos, na qual foi o propósito desse trabalho. Através dos difratogramas obtidos foi possível visualizar a formação da fase anatase do TiO_2 (a), formação da fase monoclinica do ZrO_2 (b) e compará-los com o difratograma obtido no trabalho, o qual apresentou a formação da fase Srilankite, composta por $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (c). Ambas as fases foram obtidas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e demonstraram que a síntese da mistura desses materiais para formação do filme dará propriedades diferenciadas, já que os difratogramas mostraram que o arranjo cristalino é diferente. Levando-se em conta que a temperatura de sinterização é relativamente baixa, os gráficos obtidos possuem um baixo grau de cristalinidade.

O tamanho de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer com a finalidade de obter o tamanho do cristal em relação a parte cristalina ou organizada.

$$e_{hkl} = \frac{Hl}{bf \cos \Theta}$$

Onde, $l = 0,34277\text{ nm}$ referente ao plano (111) de maior cristalinidade.

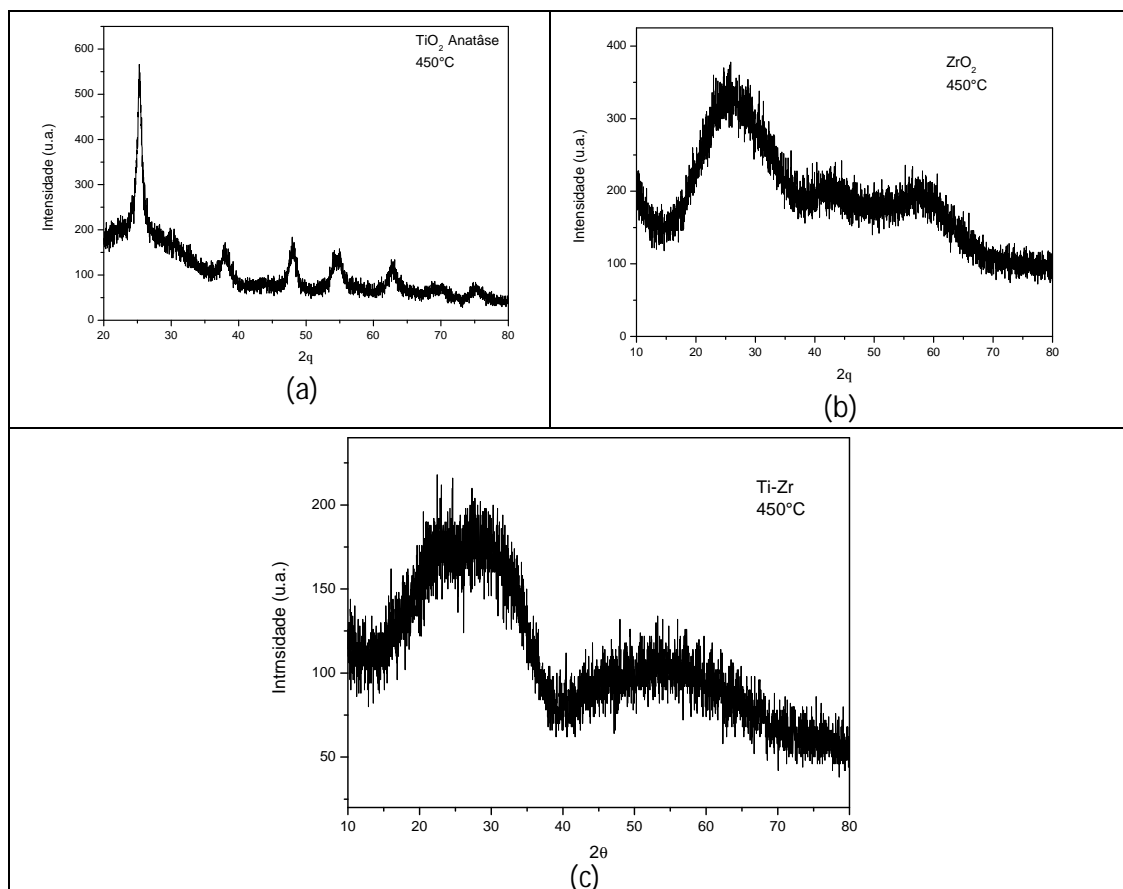


Figura 2 - Difratogramas de raios-X dos óxidos de TiO₂ (a), ZrO₂ (b) e TiO₂-ZrO₂ (c).

A Fig. 3 apresenta a medida de transmitância do filme de TiO₂-ZrO₂ de 3 camadas com espessura de 115 nm, na qual observou-se que o filme apresentou uma transmitância de, aproximadamente, 80 % para $\lambda = 550$ nm.

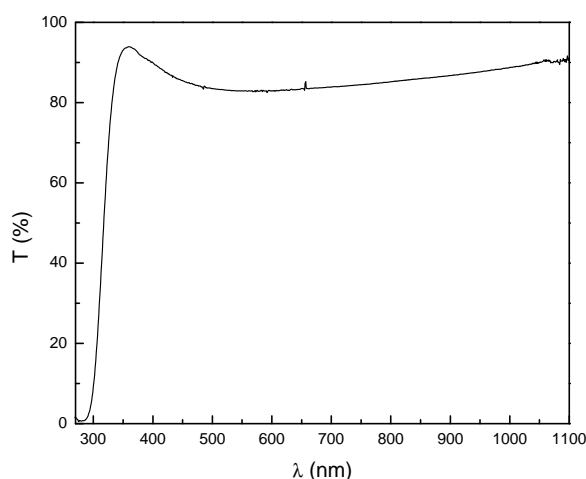


Figura 3 - Transmitância óptica para os filmes de TiO₂-ZrO₂ com espessura de 115 nm.

A Fig. 4 mostra o estudo morfológico do filme de TiO₂-ZrO₂ de 3 camadas com espessura de 115 nm (a) que foram visualizadas através de análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (b). Ao observar as micrografias do filmes notou-se que o filme apresentou boa uniformidade, com superfície homogênea sem a presença de grânulos nem rachaduras.

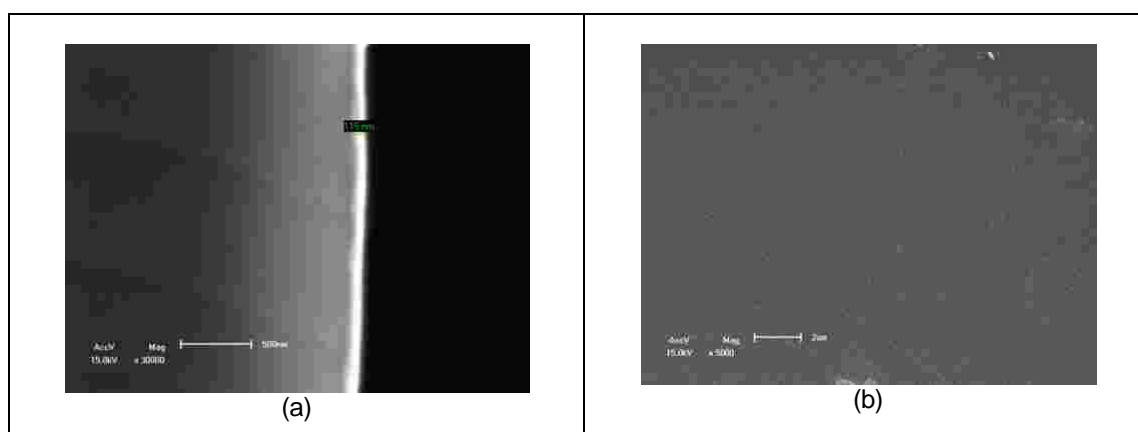


Figura 4 - Estudo morfológico do filme de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ de 3 camadas com espessura de 115 nm (a) e microscopia eletrônica de varredura (b).

4 CONCLUSÃO

O sol foi preparado pelo processo sol-gel e o filme fino pela técnica de spin-coating. Os filmes finos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ com espessura de 115 nm apresentaram transmitância de 80%. Segundo as medidas de morfologia, o filme apresentou textura uniforme e homogênea, não apresentando rachaduras.

5 REFERÊNCIAS

- [1] JAFELICCI Jr, A, SOUZA, D.F, ZANOTTO, E.D, **Sol-Gel Science and technology**, edited by Aegerter M, World Scientific, Singapore, 1989.
- [2] BRINKER,C.J, SCHERRER, G.W, **Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, San Diego, L.A 1990
- [3] SANTILLI, C.V, PULCINELLI, S.H, **Química Nova**, v.18, p. 171-180, 1995.
- [4] GARCIA-BELMONTE, KYTIN V, DITTICH, T, BISQUERT, J. Appl. Phys, 94 p; 5261-5463, 2003.
- [5] VINNIK, I.B, UVAROVA, I,V, ZENKOV, V.S, Met. Ceram. 37 p. 632-634, 1999.