



**7º congresso brasileiro de engenharia e  
ciência dos materiais**

**anais**

**florianópolis, sc,  
10 a 12 de dezembro de 1986**



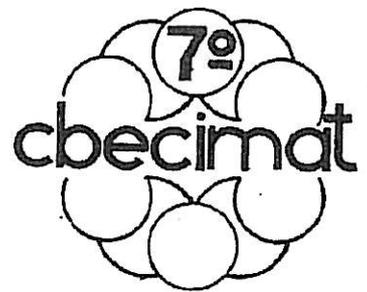
uma promoção

**cpgem/emc - ufsc**



PREPARAÇÃO DE SÍLICA AMORFA MONOLÍTICA E DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO<sub>2</sub> PELO MÉTODO SOL-GEL

D. I. SANTOS, N. D. S. MOHALLEN & M. A. AEGERTER  
Inst. de Física e Química de São Carlos - USP

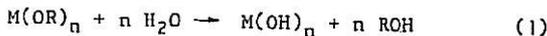


O método sol-gel foi usado para obter sílica vítrea pura e depositar filmes finos de TiO<sub>2</sub> sobre substratos de vidros pela técnica "dip-coating". Descrevemos os processos e algumas características físicas dos produtos obtidos.

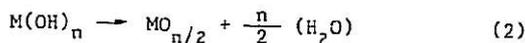
INTRODUÇÃO

A produção de vidros e cerâmicas de alta tecnologia a partir de geis em vez de produtos convencionais, tais como areia e minérios, tornou-se, nos últimos anos, de grande interesse, tanto do ponto de vista científico como tecnológico.

Soluções alcóolicas de alcóxidos metálicos M(OR)<sub>n</sub>, onde M é um metal e R um grupo alquil são sujeitos a fenômenos de hidrólise e policondensação em presença de água. Essas reações são interligadas intimamente em alguns sistemas onde elas podem ocorrer quase simultaneamente. As equações que regem esses fenômenos são as seguintes:



reação de hidrólise



reação de policondensação

Essas reações permitem obter geis monolíticos rígidos que podem ser convertidos em materiais vítreos a temperaturas baixas sem passar pelo processo de fusão. Por outro lado, o mesmo método pode ser usado para a preparação de filmes finos, fibras, pós de granulação extremamente finas para cerâmicas de alto desempenho, etc.

Nesta comunicação descrevemos os processos usados por nós para a preparação de sílica amorfa de grau óptico e a deposição de filmes finos sobre substrato de vidros, assim como algumas características físicas dos produtos obtidos [1,2].

PREPARAÇÃO DE SÍLICA AMORFA DE GRAU ÓPTICO

Dois alcóxidos de silício podem ser usados para a síntese de sílica vítrea: o tetra metoxisilano Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ou TMOS e o tetra etoxisilano Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ou TEOS. Ambos produtos apresentam uma pequena área de miscibilidade quando são misturados com água e seus álcools correspondentes (Figura 1). Como o TMOS pode ser usado com maior concentração em solução, ele é preferido quando a hidrólise deve ser feita com excesso de água.

O processo é dividido em 4 estágios descritos na Figura 2. No primeiro, o tetra metoxisilano - Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ou TMOS (Fluka) - é diluído em metanol (CH<sub>3</sub>OH p.a. Analítica). Esta solução, preparada à temperatura ambiente é agitada mecânicamente durante alguns minutos. A totalidade de água de hidrólise (correspondendo ao valor estequiométrico de 4 moles de H<sub>2</sub>O por 1 mol de TMOS) é introduzida na mistura sob agitação mecânica durante cerca de 15 minutos. Em certos casos, o pH da solução

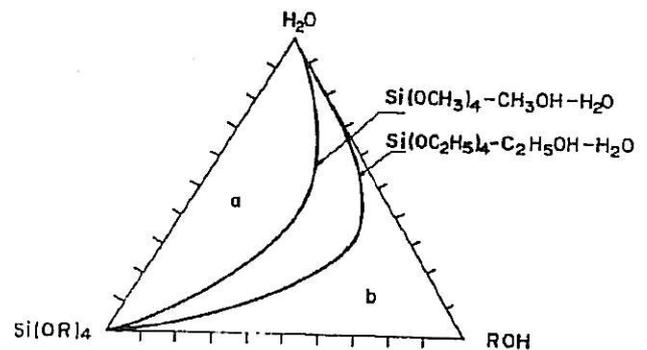


Figura 1. Diagrama ternário Si(OR)<sub>4</sub> - ROH - H<sub>2</sub>O

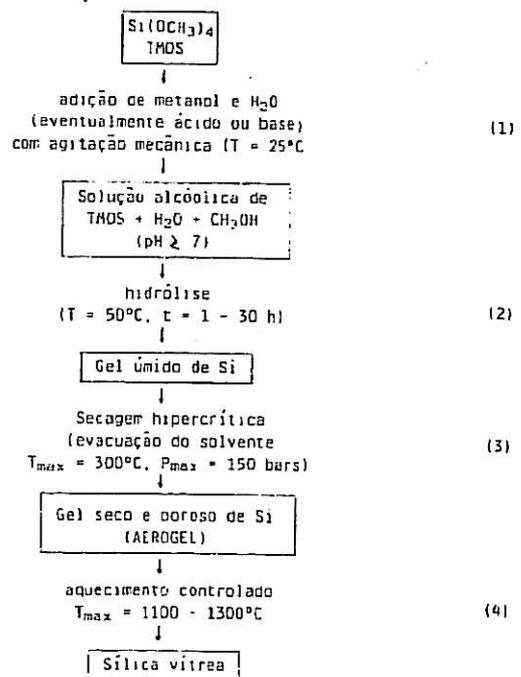


Figura 2. Organograma do processo utilizado para a preparação de sílica vítrea pelo método sol-gel.

foi alterado por adjução de um ácido ( $\text{HNO}_3$ ) ou de base ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). A notação "M x S-y" caracteriza os produtos realizados, onde x exprime a porcentagem em volume de TMOS na solução (álcool + TMOS), S simboliza a sílica, M o metanol e y o pH (Neutro, Básico ou Ácido) da solução de hidrólise.

A solução assim preparada é imediatamente colocada num tubo de Pyrex (diâmetro 17 mm, altura 200 mm) e herméticamente fechado, dentro do qual efetuar-se-á a hidrólise e a transformação da solução líquida em um gel úmido (segundo estágio). O tempo necessário para a gelificação é variável e depende de vários fatores, tais como a concentração de metanol, a quantidade de água, o pH e a temperatura. Em nosso caso efetuamos a gelificação a uma temperatura de  $50^\circ\text{C}$  colocando os tubos fechados numa estufa. Após a gelificação os geis são mantidos na mesma temperatura até que eles não adiram mais na parede, de maneira que eles possam ser manipulados sem riscos de danos. Neste estágio, os geis são monolíticos e consistem de um sistema de 2 fases: uma fase sólida formada por uma rede tridimensional de partículas de sílica impregnada de uma fase líquida proveniente da solução inicial.

No terceiro estágio o solvente é eliminado. Vários processos podem ser usados. O mais simples consiste em evaporar o solvente (metanol + água) lentamente (alguns dias ou semanas) à temperatura e pressão ambientes (formação de xerogel). Inicialmente o volume do gel diminui na proporção igual ao volume do solvente eliminado; o volume de contração torna-se, depois, menor que aquele da evaporação, o que dá origem a forças capilares que induzem a formação de trincas e que podem resultar até na destruição do gel [3-5]. Essas forças são inversamente proporcionais ao tamanho dos capilares e podem ser consideravelmente grandes ( $\sim 7.10^7 \text{ N/m}^2$  para um capilar cilíndrico de raio  $r = 20 \text{ \AA}$  em presença de água).

A fim de eliminar totalmente estes problemas, usa-se uma técnica chamada de evacuação do solvente sob condições hiper-críticas, inicialmente desenvolvida por Kistler [6] para a preparação de sílica gel com alta superfície específica. A técnica foi recentemente reaproveitada para a preparação de aerogel [7,8]. O esquema dos equipamentos construídos para este fim é mostrado na Figura 3. O princípio da evacuação do solvente

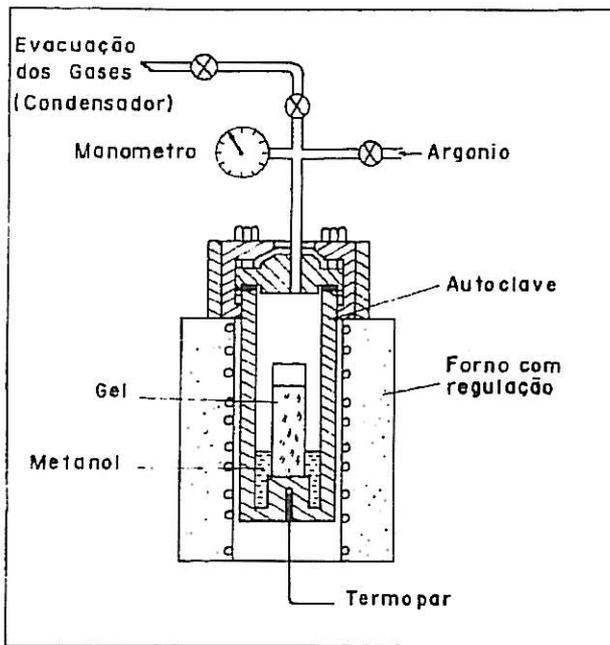


Figura 3. Esquema do equipamento usado para a evacuação do solvente sob condição hiper-crítica.

sob condição hiper-crítica é baseado no fato que, acima do ponto crítico de um sistema, não existe nenhuma descontinuidade entre a fase líquida e a fase gasosa. Assim, os problemas ligados a aparição de forças capilares e interfaciais que agem sobre as superfícies curvas líquido-gás e sobre as linhas de contactos líquido-sólido-gás, empurrando ou puxando as partículas vizinhas de sílica é eliminado. Geis de grandes dimensões, sem trincas podem assim ser obtidos.

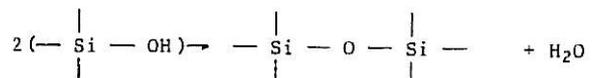
O tubo (aberto) contendo o gel úmido é colocado num autoclave de construção própria capaz de suportar uma pressão hidrostática de 200 atm, construído de um corpo em aço inoxidável de 1,9 L. A tampa, do mesmo material, é segura por 6 parafusos e a vedação entre o corpo e a tampa é realizada por um anel de teflon. A fim de ultrapassar as condições críticas, uma quantidade suficiente de metanol (600 cc) é colocada no fundo do autoclave. Enquanto o autoclave é aquecido, o metanol permite o aumento progressivo da pressão. Entretanto, a sua presença não é indispensável pois ele pode ser substituído em parte ou totalmente, estabelecendo-se uma pressão inicial com um gás neutro ( $\text{N}_2$  ou Ar) [8,9]. Em ambos os casos, a composição do sistema binário  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$  presente no autoclave não é bem conhecida e depende do grau de completude das reações (1) e (2). Os valores usados foram  $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{max}} = 190 \text{ atm}$ .

O aquecimento até os valores máximos de pressão e temperatura é feito a uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . A relaxação da pressão à  $T_{\text{max}}$  (evacuação dos gases) deve ser lenta. Uma vez que o autoclave se encontra à pressão normal, o sistema de aquecimento é desligado e o autoclave é deixado esfriar até a temperatura ambiente. Os geis monolíticos e secos obtidos por este método são chamados de aerogeis.

O último estágio (4) (Figura 2) refere-se à transformação dos geis em sílica amorfa por tratamento térmico. Os aerogeis de sílica são materiais que possuem uma grande porosidade e que contêm ainda sob forma estrutural ou sob forma adsorvida uma certa quantidade de radicais orgânicos e de água. O tratamento de densificação dos geis deve assim assegurar a eliminação da porosidade e dos radicais indesejáveis e evitar qualquer cristalização a fim de conservar o caráter amorfo do material até a sua total densificação.

Vários parâmetros influenciam o processo de densificação. Análises termogravimétricas e termodiferenciais destacam 4 estágios:

1. Evaporação de água molecular entre  $25$  e  $200^\circ\text{C}$  com uma taxa máxima em torno de  $80^\circ\text{C}$ . As perdas variam entre 2% e 0,5% em peso para os geis M20S e M60S respectivamente (DTA endotérmica).
2. Oxidação dos resíduos orgânicos tipo  $-\text{OCH}_3$  a  $T=270^\circ\text{C}$  com perda de 2% para todos os geis (DTA exotérmica).
3. Continuação da oxidação com várias perdas pequenas entre  $400$  e  $500^\circ\text{C}$  cuja natureza não é conhecida (DTA exotérmica).
4. Perda contínua até  $\sim 1000^\circ\text{C}$  correspondendo a decomposição das ligações silanol que formam pontes do tipo siloxanos.



As perdas são tanto maiores quanto menor for a densidade dos geis.

As perdas totais em peso são da ordem de 5 a 6% para um gel M60S e de 12% para um gel M20S.

Medidas dilatométricas mostram que a densificação já inicia-se em torno de  $500^\circ\text{C}$  [8]. Entretanto, para que a densificação seja total e que obtenha-se uma densidade do produto igual àquela de sílica fundida, precisamos atingir temperatura da ordem de  $1200-1300^\circ\text{C}$ . Os geis de baixa densidade (M20S, M30S) que tem um conteúdo maior de grupos hidroxilas e, portanto, menor viscosidade (a uma dada temperatura) densificam à temperatura mais baixa ( $\sim 1000^\circ\text{C}$  que aquela necessária aos geis de maior densidade (M50S, M60S).

Em nosso caso, os geis foram aquecidos a  $T \sim 600^\circ\text{C}$  e submetidos a um fluxo de ar durante 10 horas a fim de eliminar os grupos orgânicos e criar as ligações silício - oxigênio; em seguida a temperatura foi elevada até  $1170^\circ\text{C}$  e mantida nesta temperatura entre 1 e 2 horas.

A preparação de vidros de certas composições tais como  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2, \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ , etc é feita seguindo o mesmo esquema adaptando, entretanto, os vários parâmetros (pressão, temperatura, etc). Em certos casos, como na confecção de filmes finos, a adição de água não é necessária quando a preparação é feita em atmosfera úmida.

#### CARACTERIZAÇÃO DOS AEROGEIS

A fabricação de sílica vítrea pelo método sol-gel envolve vários estágios e parâmetros. A determinação das influências destes parâmetros sobre a qualidade final do produto e a otimização do processo de fabricação requer um estudo de longo alcance que está em andamento.

A figura 4 mostra, de maneira resumida, as consequências sobre a textura dos geis das várias condições de preparação possíveis.

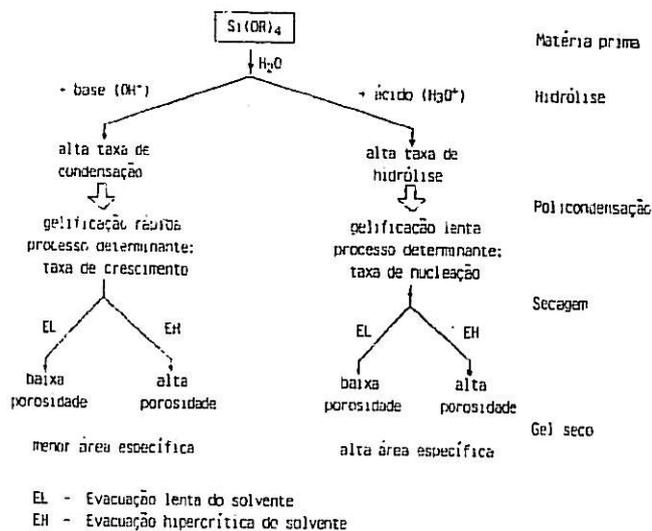


Figura 4. Influência dos vários parâmetros sobre a textura dos geis.

Várias técnicas estão sendo presentemente aproveitadas em nosso laboratório para caracterizar os geis. São as seguintes: densidade aparente, área superficial (BET), porosidade total, microdureza Vickers  $H_V$ , medidas de espalhamento de raio-X a baixo ângulo  $I(q)$ , medidas dielétricas  $\epsilon''$ , NMR do  $^{29}\text{Si}$ , medidas Raman, espectroscopias óticas (UV-visível até infravermelho)  $I(\lambda)$  e espectroscopias fotoacústicas.

#### DENSIFICAÇÃO DOS AEROGEIS

Aerogéis secos da série M50S-N foram densificados no ar segundo o método descrito acima a fim de obter sílica amorfa. A tabela 1 resume algumas propriedades medidas para esses aerogéis em função do tempo  $t$  de tratamento térmico realizado a  $1070^\circ\text{C}$ . A densidade aparente  $\rho_a$  foi determinada pela razão do peso da amostra e do volume geométrico do gel; a porosidade é definida como  $P = (1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}) \cdot 10^2$ , onde  $\rho_s$  é a densidade da fase sílica vítrea totalmente densificada ( $\rho_s = 2,2\text{g/cm}^3$ ); a área superficial foi determinada pelo método BET usando

Vickers foi medida com um indentador de diamante carregado com um peso  $p = 2,5\text{g}$  usando dispositivo (Microhardness Tester) de um microscópio Zeiss Vertical.

t (min)	$\rho_a$ ( $\text{g/cm}^3$ )	Porosidade (%)	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Microdureza Vickers ( $\text{Kg/mm}^2$ )
0	0,35	84,1	339	0,24
15	0,39	82,3	n.d.	2
30	0,45	79,6	n.d.	46
45	0,82	62,7	n.d.	n.d.
60	1,16	47,3	n.d.	321
120	2,2	0	n.d.	757

Tabela 1. Valores experimentais da densidade aparente  $\rho_a$  ( $\text{g/cm}^3$ ), da porosidade (%), da área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e microdureza ( $\text{Kg/mm}^2$ ) obtidos durante a densificação para um gel M50S-N em função do tempo de tratamento térmico no ar  $t$  (min) a  $1070^\circ\text{C}$  (n.d.: não determinado).

A Fig. 5 mostra o comportamento da microdureza Vickers  $H_V$  em função da densidade aparente durante o tratamento térmico da densificação do gel M50S-N e de geis de outras composições que não sofreram tratamento térmico. Para vidros, a dureza Vickers é praticamente

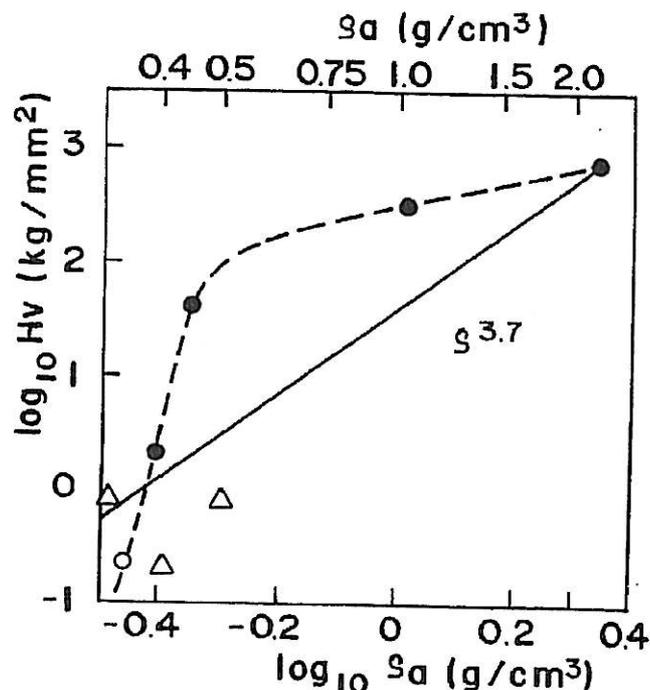


Figura 5. Relação entre a microdureza Vickers  $H_V$  e a densidade aparente para o gel M50S-N durante o tratamento térmico de densificação ( $\bullet$ ) e geis secos da mesma composição ( $\circ$ ) e outras composições ( $\Delta$ ) que não sofreram o tratamento térmico.

proporcional ao módulo de Young  $E$ :  $H_V \approx 0,07 E$   $\{13\}$ . Do outro lado Gronauer et al  $\{14\}$  mostraram que, a partir de medidas de velocidade do som, o módulo de Young de aerogéis de sílica seguem a lei  $E \sim \rho^{3.7}$ . Este comportamento é representativo de uma lei de escala para um sistema de percolação a 3 dimensões se for suposta uma densidade crítica  $\rho_c = 0$ , correspondendo a uma porosidade crítica  $\phi_c = 1$ . Visivelmente os resultados obtidos para os geis que foram submetidos ao tratamento térmico (pontos experimentais ( $\bullet$ )) não verificam a relação  $H$  (ou  $E$ )  $\sim \rho^{3.7}$ ; entretanto, apesar do pouco número de pontos e da grande dispersão vemos que os valores obtidos para os geis que não sofreram o tratamento térmico ( $\circ, \Delta$ ) estão em razoável acordo com a lei proposta

por Gronauer et al [14]. Os baixos valores da microdureza são provavelmente devidos aos pequenos pescoços ( $\phi \sim 1$  nm) que interconectam as partículas de sílica e que agem como molas mecânicas macias dentro do esqueleto microporoso. As modificações obtidas por tratamento térmico mostram que a microdureza aumenta drasticamente (fator 10) no início do tratamento térmico. Esta variação é acompanhada de um pequeno aumento da densidade aparente e pode ser ligada à rápida consolidação dos pescoços. Esses resultados parecem extremamente interessantes devido à possível natureza fractal desses sistemas [10, 11].

A Fig. 6 mostra que o processo de densificação dos aerogéis é descrito pelo modelo de Scherer [15] no qual, durante a densificação, a energia dissipada no fluxo viscoso é igual à energia ganha pela diminuição da área específica dos poros. A densidade das amostras mostra-se em bom acordo com a curva teórica.

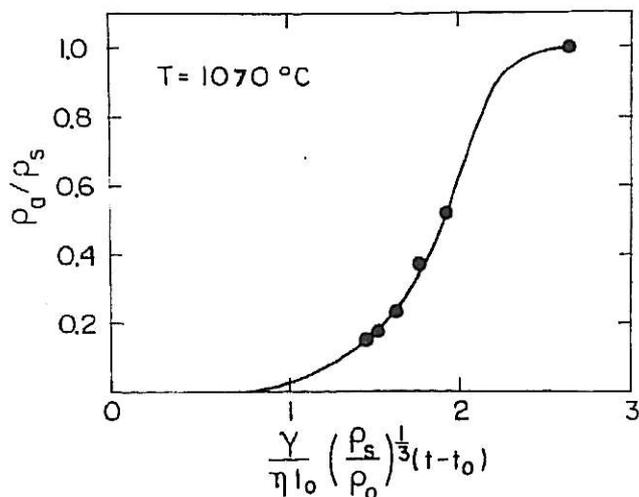


Figura 6. Valores experimentais (●) da densidade relativa  $\rho_a/\rho_s$  ( $\rho_s = 2,2$  g/cm<sup>3</sup>) e curva teórica da densificação de Scherer [15] para o gel M50S-N.

As propriedades óticas dos aerogéis secos apresentam na faixa UV uma forte difusão da luz proporcional a  $\lambda^{-4}$  devido a presença dos poros cujos tamanhos são da ordem do comprimento de luz. Na faixa visível e infravermelho próximo os géis entretanto são transparentes. Na faixa do infravermelho longínquo aparecem bandas características das vibrações de estiramento e deformação das ligações Si-OH, C-H, H-OH [1]. A Fig. 7 mostra o espectro de transmissão na faixa 200-2500 nm

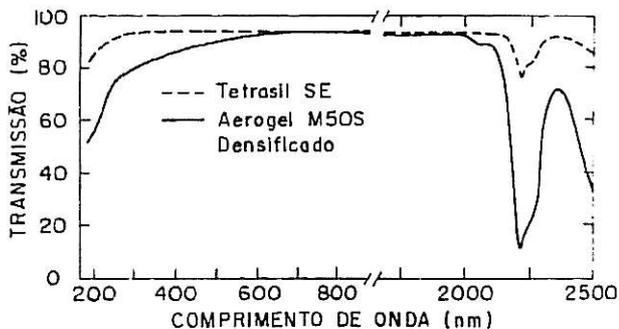


Figura 7. Transmissão óptica de uma sílica de referência Tetrasil SE (espessura 1 mm) e da sílica amorfa obtida pelo método sol-gel a partir de gel M50S-N após tratamento térmico de 2 horas a 1070°C (espessura 3 mm).

obtido para uma sílica de referência (Tetrasil SE), com um conteúdo de íons OH<sup>-</sup> de ~ 1200 ppm e espessura 1mm e a sílica amorfa obtida pelo método sol-gel após tratamento de densificações a 1070°C durante 2 horas (espessura 3 mm).

Observamos uma similaridade entre as duas curvas sendo que a sílica sol-gel apresenta no infravermelho próximo uma transmissão ligeiramente menor que o Tetrasil devido a uma concentração em íons OH<sup>-</sup> maior. Todas as bandas infravermelhas ligadas aos produtos orgânicos desapareceram. No ultra violeta observamos também uma transmissão menor. Uma grande parte desta diminuição é provavelmente devido à difusão de luz por parte de microporos fechados e que são provenientes de um fenômeno de espumamento (foaming). Pesquisas estão em andamento a fim de eliminar os traços de OH<sup>-</sup> e o fenômeno de espumamento com tratamento térmico em presença de cloro e fluor.

#### DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

A deposição de filmes finos sobre substratos de vidros, cerâmicas, metais e plásticos é uma das mais importantes aplicações da tecnologia sol-gel [2, 16]. Uma das grandes vantagens deste método é a possibilidade de depositar camadas finas a baixas temperaturas e sem necessidade de recorrer a equipamentos sofisticados tal como evaporadoras a vácuo. A tabela 2 abaixo resume alguns exemplos interessantes obtidos com esta tecnologia.

Substrato	Propriedades	Composição
Vidros	Proteção química	GeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
	Resistência aos alkalis	SiO <sub>2</sub>
	Resistência mecânica	SiO <sub>2</sub> ; ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
	Vidros coloridos, refletores e anti-refletores	TiO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> -óxidos de metais de transição, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SnO <sub>2</sub>
	Condução eletrônica	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SnO <sub>2</sub> ; SnO <sub>2</sub> -CdO
	Condução iônica	β-alumina
Metals	Foto catalise	TiO <sub>2</sub>
	Capacitor	BaTiO <sub>3</sub> ; KTaO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub>
Plásticos	Resistência à corrosão	
	Resistência à oxidação	
	Isolação	
Plásticos	Proteção de superfície	
	Controle de refletividade	

Tabela 2. Exemplos das possibilidades de aproveitamento do método sol-gel aplicado à deposição de filmes finos.

As três técnicas comumente usadas são: mergulhamento, rotação e spray. A técnica de deposição por mergulhamento ou "dip-coating", usada por nós, é a mais simples. O substrato é imerso numa solução de alcóxido e retirado à velocidade constante. A hidrólise da camada é feita no ar aproveitando a sua umidade natural. O processo é terminado após aquecimento do sistema suporte-filme a uma baixa temperatura, da ordem de 200-400°C a fim de densificar o filme e ligá-lo ao substrato. Para obter uma camada homogênea é importante que a solução molhe e recubra o substrato com uma fluidez adequada e se solidifique uniformemente. Por isso o substrato deve ser limpo e sem contaminação. A espessura do filme sólido depositado depende dos seguintes parâmetros [16]: velocidade de retirada do substrato U, ângulo de inclinação da superfície a ser recoberta em relação à horizontal  $\alpha$ , concentração da solução c, e uma constante k característica de cada solução e que engloba parâmetros tais como a viscosidade  $\eta$ , a densidade  $\rho$ , a tensão superficial  $\gamma$ , a pressão de vapor, o grau de hidrô

lise, de policondensação e de envelhecimento, etc. A influência de alguns destes parâmetros sobre a espessura de filmes-geis derivados de solução de tetra etoxi-silano (TEOS) foi recentemente estudada por Makerjêe [17]. A espessura segue uma relação derivada por Landau e Levich [8] para líquidos viscosos ideais:

$$t = 0,944 (N_{ca})^{1/6} \left(\frac{\eta U}{\rho g}\right)^{1/2} = K \cdot \left(\frac{\eta U}{\rho g}\right)^{1/2}$$

onde  $g$  é a aceleração terrestre e  $N_{ac} = \frac{\eta U}{\rho g}$  o número capilar.

Lâminas de microscópios de vidros de composição soda-lime-silica foram usadas para a deposição de camadas de  $TiO_2$ . As soluções de alcóxidos de titânio foram preparadas misturando 6,7 cm<sup>3</sup> de tetraisopropyl ortotitanato e 92 cm<sup>3</sup> de isopropanol. Os substratos foram mergulhados nestas solução e retirados à velocidade  $U$  constante. Essas soluções são extremamente sensíveis à umidade do ar e se hidrolisam e endurecem rapidamente acima de U.R. = 40%. Assim, todo o processo de deposição por mergulhamento foi feito numa atmosfera controlada tendo U.R. = 20 - 35%. Após a hidrólise do filme no ar ambiente, as amostras foram tratadas termicamente a várias temperaturas no ar para estudar o processo de densificação. É necessário salientar que após cada mergulho o filme é depositado sobre as duas superfícies do suporte. As espessuras foram medidas usando um interferômetro de Fizeau medindo o deslocamento das franjas de interferência em torno de um risco fino feito sobre o filme. A figura 8 mostra os resultados obtidos usando uma solução de  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  tendo os seguintes parâmetros controlados:  $c = 16$  g/L,  $T = 23^\circ C$ , umidade relativa durante o mergulhamento de 30% e viscosidade  $\eta = 2.7$  cp. Note-se que a relação de Landau-Levich que prevê uma dependência  $t \propto U^{1/2}$  é obedecida dentro da faixa de velocidade usada.

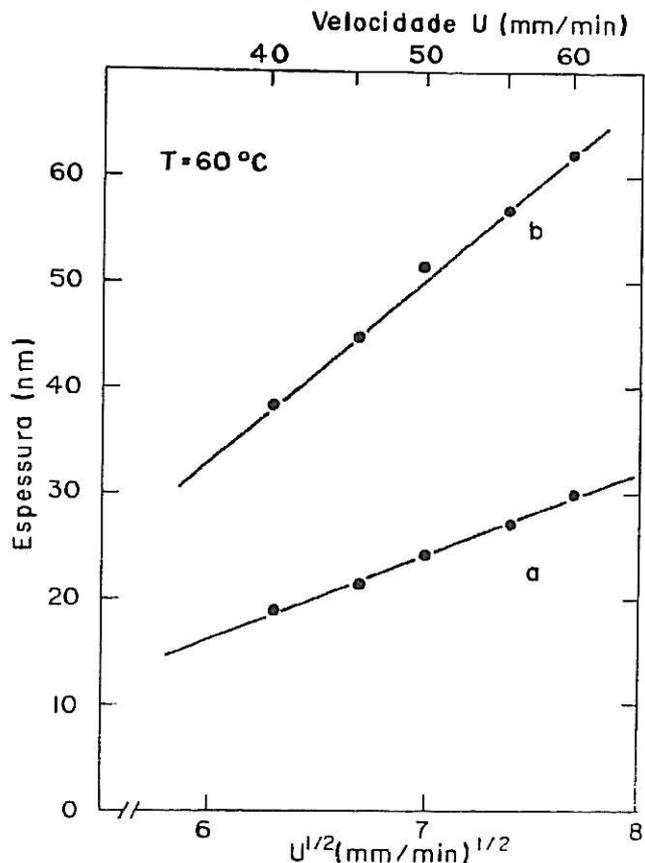


Figura 8. Variação da espessura medida com o interferômetro de Fizeau versus a raiz quadrada da velocidade de retirada do suporte  $U^{1/2}$ . a) 1 camada, b) 2 camadas (depositadas sucessivamente sem tratamento térmico após a 1ª deposição). Condição experimental: T "dip-coating" = 23°C, T tratamento térmico = 60°C,  $c = 16$  g/l,  $\eta = 2.7$  cp.

Os filmes obtidos aparecem homogêneos e sem manchas quando vistos em um microscópio.

A figura 9 mostra a evolução da espessura do filme depositado após tratamento térmico realizado no ar a diversas temperaturas durante um tempo  $t = 2$  h. Durante este tratamento ocorre a redução da espessura do filme de  $TiO_2$ , onde este fica livre de materiais orgânicos. A espessura do filme diminui gradativamente com a temperatura até um valor mínimo que ocorre em torno de 400°C.

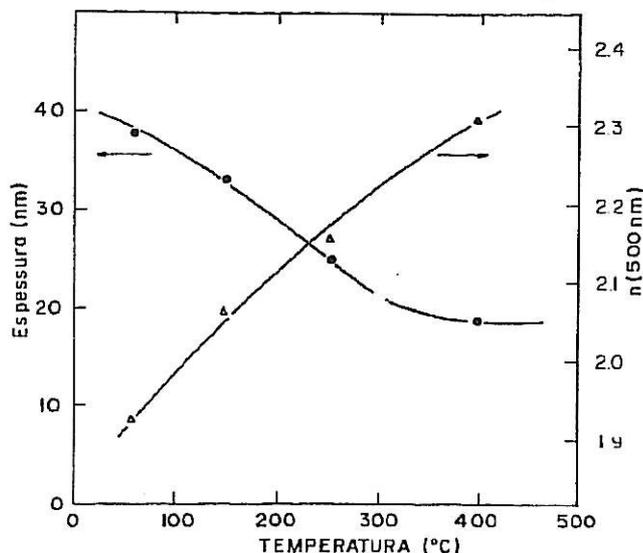


Figura 9. Variação da espessura de um filme fino de  $TiO_2$  depositado sobre um substrato de vidro em função da temperatura do tratamento térmico de duração 2 horas.

O índice de refração do filme é um outro parâmetro sensível à densificação. A fim de medi-lo em função do comprimento de onda na faixa visível e infravermelho próximo foi feito um estudo da transmissão óptica à incidência normal das mesmas amostras num espectrofotômetro Cary 17. Para um filme fino sem absorção, de espessura  $t$ , o índice de refração  $n_1(\lambda)$  depositado sobre um substrato de índice de refração  $n_2(\lambda)$  e medido num meio de índice de refração  $n_0(\lambda)$ , a transmitância  $T'$  é dada por:

$$T' = 1 - \frac{\rho_1^2 + \rho_2^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos \delta}{1 + \rho_1^2 \rho_2^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos \delta}$$

com 
$$\delta = \frac{2\pi n_1}{\lambda} 2t \cos \theta$$

$$\rho_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$$

$$\rho_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$$

e onde  $\delta$  é a diferença de fase entre 2 raios consecutivos refletidos dentro do filme,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  os coeficientes da amplitude de refletância,  $\lambda$  o comprimento de onda e  $\theta$  o ângulo de incidência [19,20].

Como no presente caso existe um filme depositado sobre cada superfície do suporte de vidro, a transmitância total é dada por:

$$T = \frac{T'}{2 - T'}$$

Os valores de  $n_1$  podem ser obtidos conhecendo-se os valores de  $n_0 = 1$  (ar),  $n_2(\lambda)$ ,  $\theta$  e a espessura  $t$ . Essas relações são válidas somente para um conjunto filme-suporte transparente, i.e. que não apresenta nenhuma absorção. Se esta condição é obedecida pelos filmes, o suporte de vidros usado, de proveniência nacional,

apresenta uma cor verde devido a uma pequena absorção observada para  $\lambda > 650$  nm.

A figura 10 mostra que, para  $\lambda = 500$  nm (região espectral onde o suporte é transparente), o índice de refração do filme  $n_1(\lambda)$  diminui com a espessura e tende a um valor limite de 1.95 para espessuras  $t > 50$  nm.

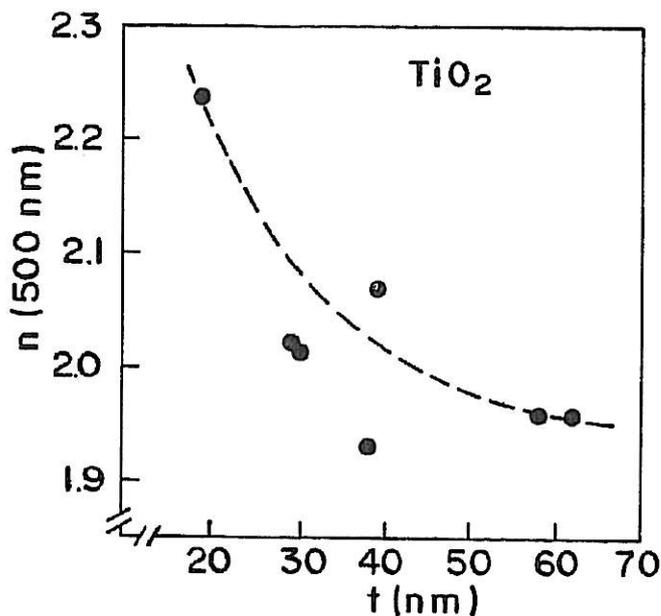


Figura 10. Variações do índice de refração ( $\lambda = 500$  nm) de um filme fino de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre um substrato de vidro em função da sua espessura.

Estes resultados não são bem entendidos porque os filmes depositados a  $60^\circ\text{C}$  ainda são porosos e os seus índices de refração deveriam ser menores que o índice de refração dos filmes totalmente densificados (valor típico - 2,3 - 2,4). Henning et al [21] mostraram que o índice de refração médio é dado por:

$$n(\text{aerogel}) = 1 + \frac{n(\text{SiO}_2) - 1}{\rho(\text{SiO}_2)} \cdot \rho_a(\text{gel}) = 1 + 0,21 \rho_a(\text{gel})$$

A figura 9 mostra as variações do índice de refração a  $\lambda = 500$  nm em função da densificação. O índice aumenta à medida que a porosidade do filme diminui (ou a densidade aparente  $\rho_a$  aumenta). O índice tende a um valor máximo da ordem de 2,4, para temperaturas de tratamento térmico acima de  $350^\circ\text{C}$ . Os filmes densificados são homogêneos e extremamente resistentes mecanicamente.

Os nossos resultados foram obtidos com uma solução tendo uma baixa viscosidade. Filmes mais espessos podem ser obtidos com soluções organo-metálicas de maior viscosidade. Por exemplo, para  $\text{SiO}_2$  é possível obter filmes de até 300 nm de espessura com soluções de TEOS tendo uma viscosidade de 6 cp. Acima destes valores os filmes apresentam defeitos, tais como trincas ou separação do filme do substrato [22]. Do outro lado, a técnica dip-coating permite repetir o processo de mergulhamento e retirada do suporte várias vezes e consequentemente aumentar também as espessuras.

Em comparação com as técnicas de "sputtering" e outras técnicas de deposições a vapor, o método dip-coating é facilmente aplicável, principalmente no caso de grandes superfícies e não envolve equipamentos sofisticados e caros. Assim, esta tecnologia torna-se bastante promissora para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas, tais como aquelas descritas na tabela 2.

## CONCLUSÃO

A tecnologia sol-gel, atualmente em desenvolvimento no Laboratório de Ciência dos Materiais Vítreos do Instituto de Física e Química de São Carlos, foi aplicada para a preparação de sílica amorfa de grau óptico e a deposição de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  sobre substratos de vidros, para os quais descrevemos os processos de fabricação e algumas propriedades físicas dos produtos obtidos. Esta tecnologia parece bastante promissora e poderá substituir com bastante vantagem várias técnicas atualmente usadas nessas áreas e oferecer no futuro próximas novas alternativas e aplicações de grande interesse tecnológico.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP, FINEP e CNPq.

## REFERÊNCIAS

- [1] Santos, D.I., Mohallem, N.D.S. e Aegerter, M.A., "Fabricação de sílica vítrea pelo método sol-gel". *Cerâmica*, V. 32, 1986, pp. 109-114.
- [2] Sakka, S. "Gel method for making glass". *Treatise Science and Technology*, V. 22, 1982, pp. 129-167. Ed. M. Tomazawa e R.H. Doremus, Academic Press.
- [3] Yamane, M., Aso, S., e Sakanino, T., "Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass"., *J. Mater. Sci. B*, 1978, p. 865.
- [4] Klein, L.C., e Garvey, G.J., "Monolithic dried gels", *J. Non Cryst. Solids*, V. 48 (97), 1982.
- [5] Zarzycki, J., "Monolithic xero and aerogels for gel-glass process", em *Ultra Structure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. L.H. Hench and D.R. Ulrich, ed. John Wiley (1984).
- [6] Kistler, S.S., "Nature of coagulation viscosity and thixotropy in colloidal solutions"., *J. Phys. Chem.* V. 36 (52), 1932.
- [7] Zarzycki, J., Prassas, M., e Phallipou, J., "Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels". *J. Mater. Sci.*, V. 17, 1982, pp. 3371-3379.
- [8] Prassas, M., Phallipou, J., Zarzycki, J., "Synthesis of monolithic silica gels by hypercritical evacuation". *J. Mater. Sci.*, V. 19, 1984, pp. 1656-1665.
- [9] Woignier, T., Tese "Contribution à l'obtention de verres par la voie des gels", Universidade de Montpellier (1984).
- [10] Craievich, A.F., Aegerter, M.A., Santos, D.I., Woignier, T., e Zarzycki, J., "A SAXS study of silica aerogels". *J. Non Cryst. Solids*, 1986 (em impressão).
- [11] Craievich, A.F., Aegerter, M.A., Santos, D.I., Lours, T. e Zarzycki, J., estes anais (1986).
- [12] Ziemath, E.C., Santos, D.I., Silva, A.A., e Aegerter, M.A. *Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials* (em impressão).
- [13] Scholtze, H., "Le verre, nature, structure e propriétés", 2ª ed., p. 247, Institut du Verre, Paris, (1980).
- [14] Grenauer, M., Kadur, A., e Fricke, J., In: *Aerogels*, Springer Proceedings in Physics 6, p. 167 (1986).

- |15| Scherer, G.W., "Sintering of low density glasses I, Theory". J. Am. Ceram. Soc., V. 60, 1977, pp. 236-239.
- |16| Schröder, H. IN: Phys. Thin Films, V. 5, 1964, pp. 87-141.
- |17| Mukherjèe, S.P., "Deposition of transparent non-crystalline metal oxide coatings by the sol-gel processes". In: Ultra Structure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, cap. 14, ed. Hench, L.L. e Ulrich, D.R., John Wiley (1984).
- |18| Landau e Levich, VG Acta Phys. - Chem URSS, V. 17, 1942, p. 92.
- |19| Yoldas, B.E. e O'Keefe, T.W., "Antireflective coatings applied from metal-organic derived liquid precursors". Applied Optics, V. 18, 1979, p. 3133.
- |20| Nussbamm, A. e Philips, R.A. Contemporary Optics for Scientists and Engineers, Prentice-Hall (1976)
- |21| Henning, S., e Svensson, L. "Production of silica aerogel". Physica Scripta, V. 23, 1981, pp. 697-702.
- |22| Yamamoto, Y., Kamiya, K., e Sakka, S. Yogyo-Kyokai Shi, V. 90, 1982, p. 328.