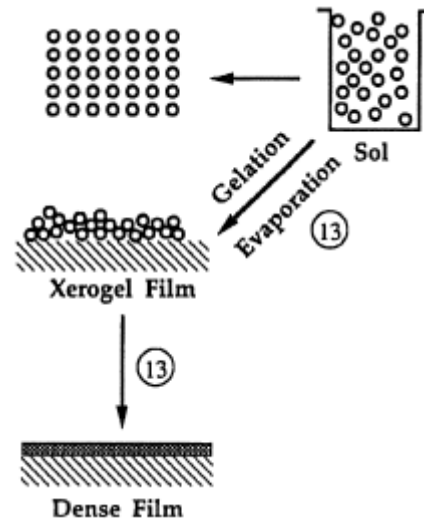
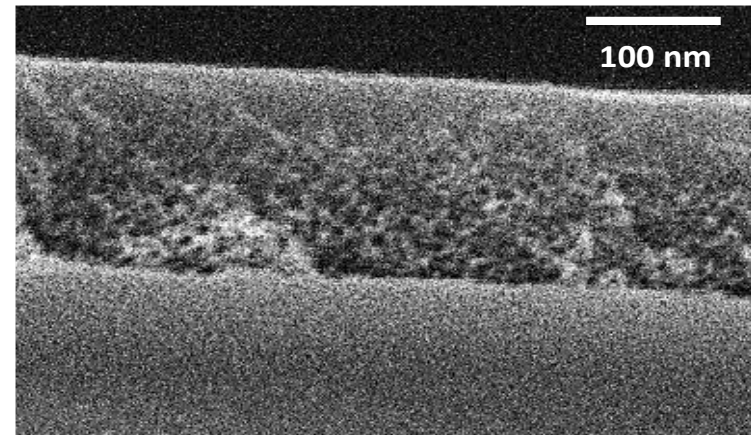
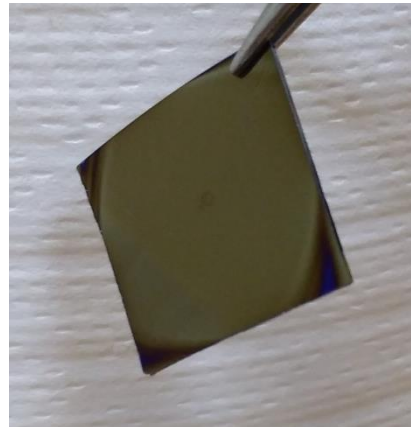
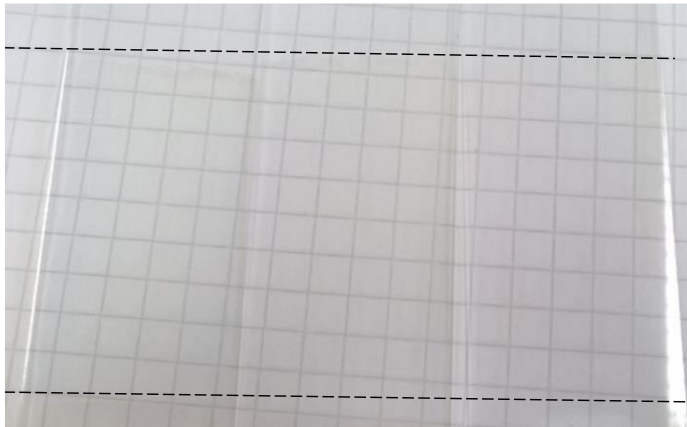


Preparación de Películas Delgadas



Películas Delgadas = Recubrimientos

- Una de los métodos de procesamiento con más aplicaciones de la química sol gel.
- Variabilidad de composiciones de la química sol-gel.
- Pueden depositarse sobre distintos sustratos: vidrios, metales, plásticos.



Funciones/Aplicaciones de los recubrimientos

- Mejora o variación de las propiedades ópticas (transmiten, absorben, reflejan radiación).
- Protección contra corrosión, abrasión y raspado.
- Aumento de la estabilidad química (evitar oxidación o corrosión), térmica o frente a la radiación.
- Barreras de protección (para evitar entrada o salida de sustancias).

¿Por qué recubrimientos preparados por sol-gel?

- Requiere menos equipamiento que otras técnicas.
- Potencialmente más económico.
- Posibilidad de controlar precisamente la microestructura: porosidad, área específica, tamaño de poros.
- Y, por supuesto, por las propiedades intrínsecas de este tipo de materiales: baja T de trabajo, facilidad de incorporación de moléculas orgánicas, etc.

Posibles soluciones de origen

- Soles poliméricos derivados de alcóxidos
- Soles coloidales
- Soluciones de sales metálicas en solventes orgánicos volátiles

Solución de partida ideal

- Alta solubilidad de los precursores.
- Buena fluidez.
- Propiedades constantes en el tiempo.
- Buenas propiedades de mojado en el sustrato que se va a utilizar.
- Gelificación sin formación de precipitados.
- Transformación en un óxido con buena adherencia.

Factores que influyen en las características de las películas

- 1) Métodos y condiciones de preparación
- 2) Estructura del precursor
- 3) Sustrato
- 4) Condiciones de envejecimiento/tratamiento térmico

Métodos de preparación

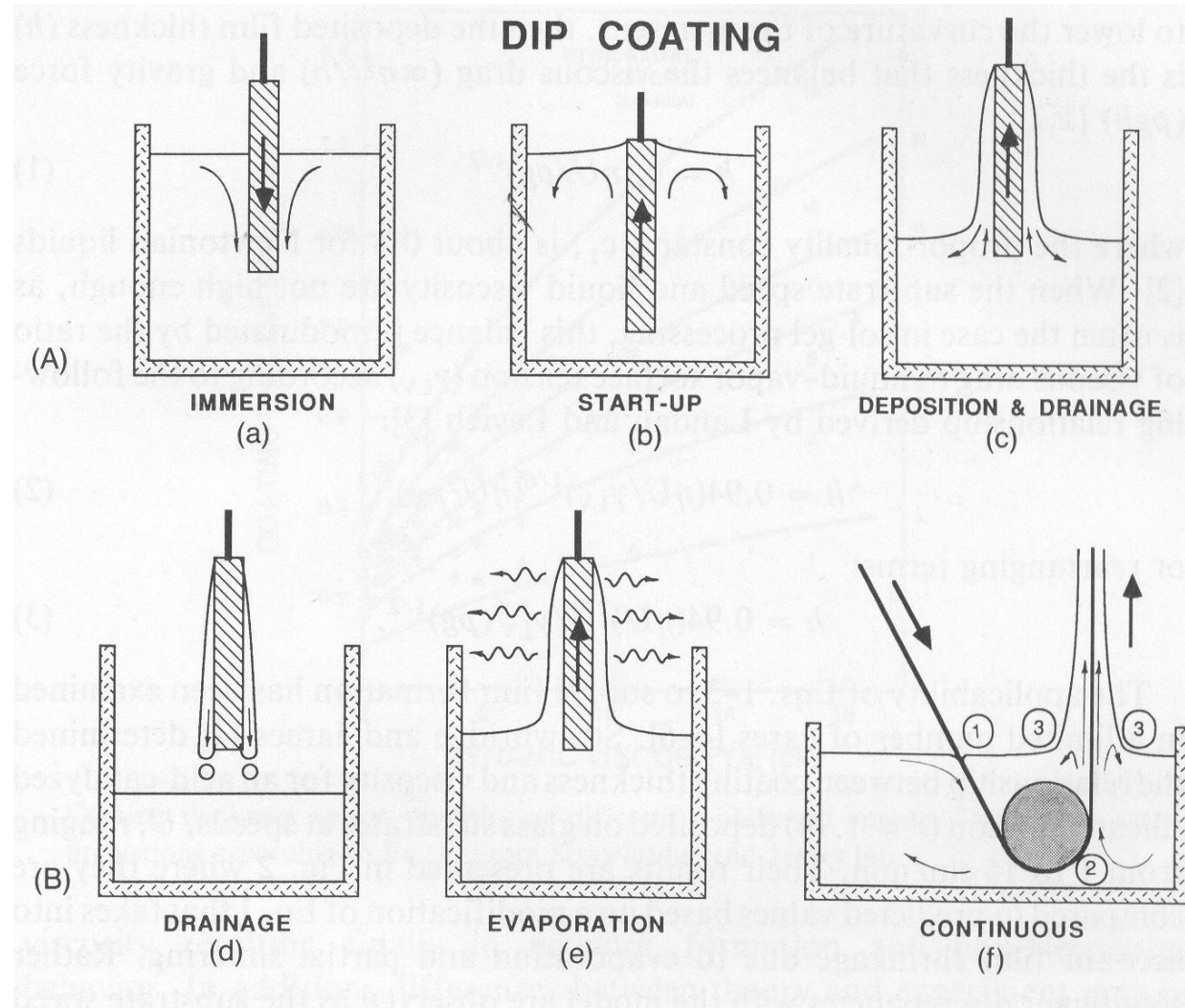
Dip coating

a) Inmersión

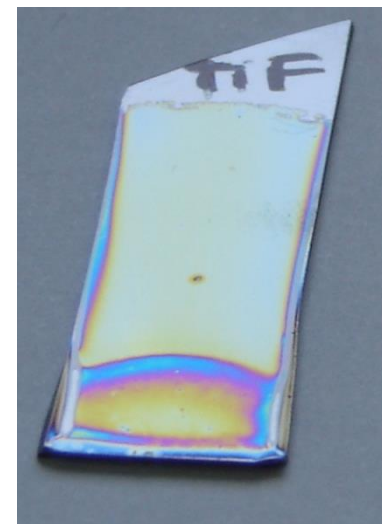
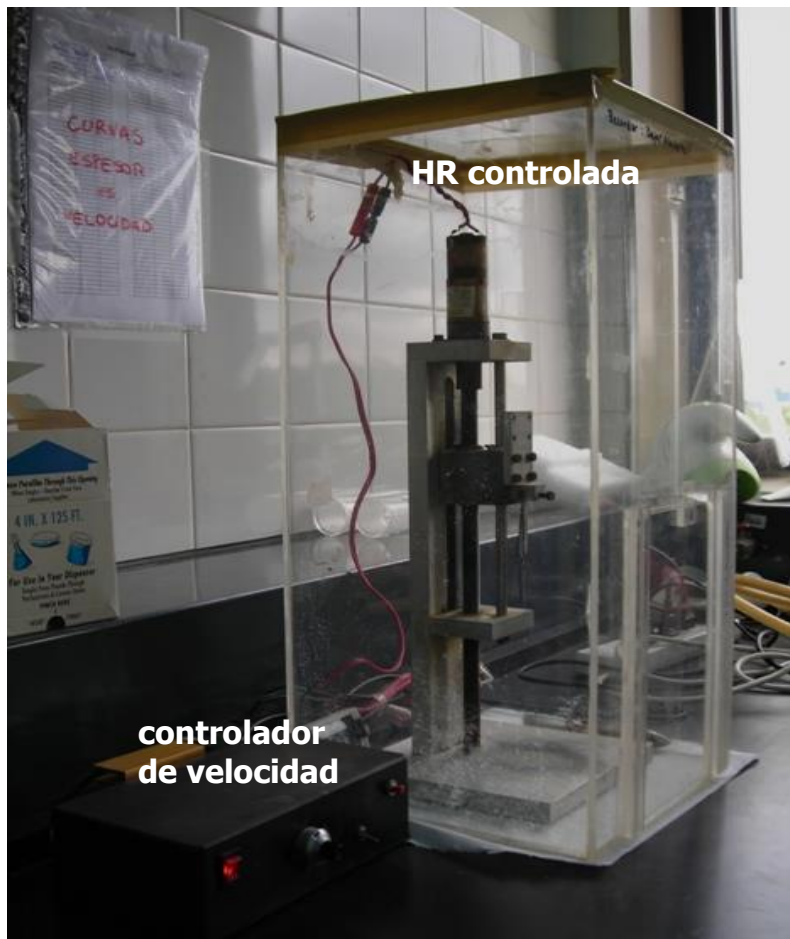
b) Preparación

c) Depósito y drenaje

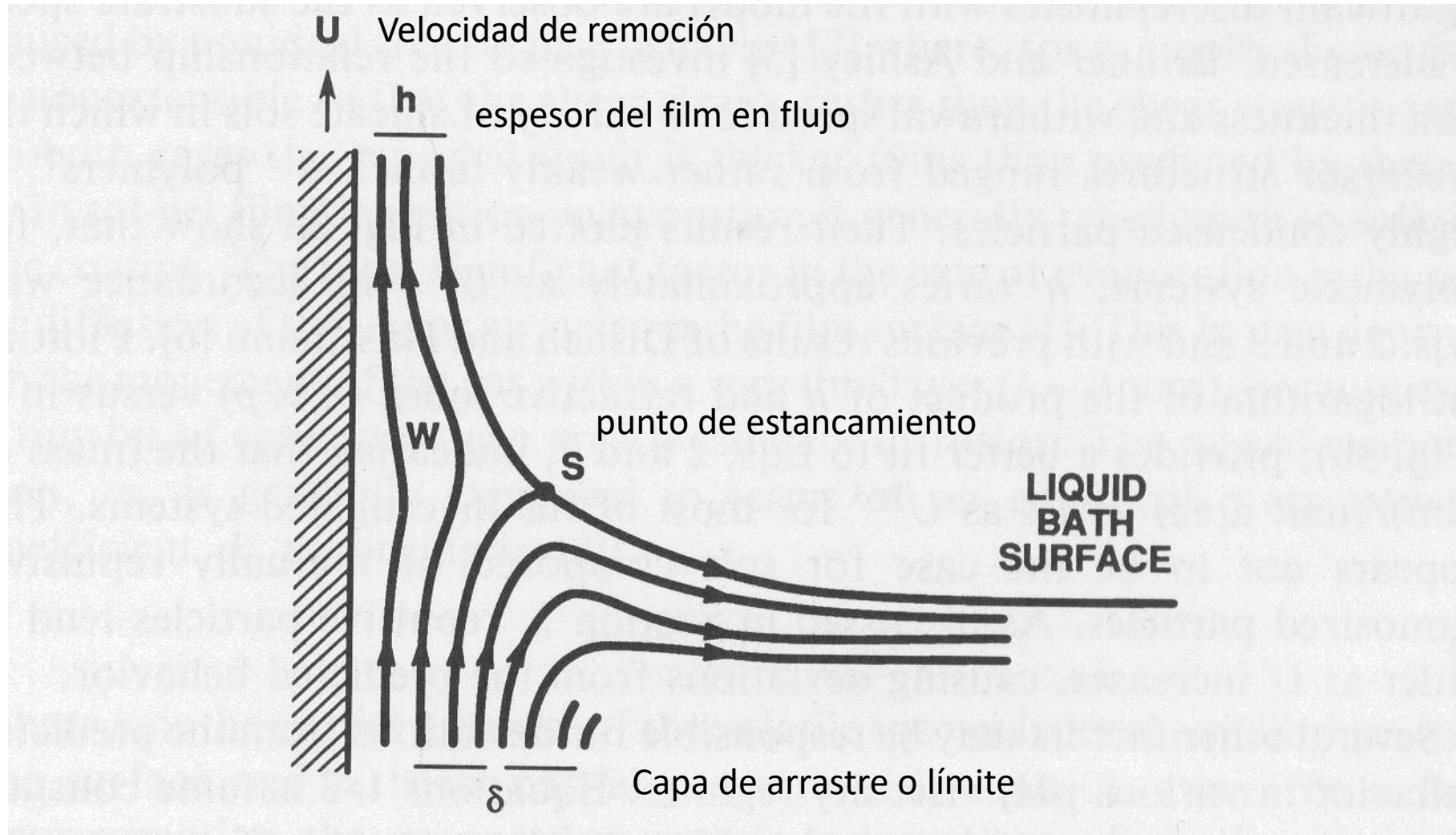
d) Evaporación



El paso e puede acompañar los pasos c y d, dependiendo de la solución precursora



Formación de la película – Movimiento del fluido



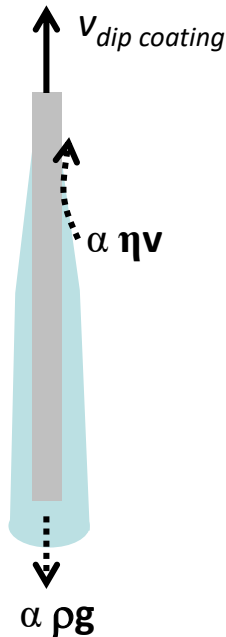
Fuerzas que intervienen:

- 1) Arrastre viscoso
- 2) Gravedad
- 3) Tensión superficial
- 4) Fuerza inercial de la capa límite de fluido en la zona de depósito
- 5) Gradientes de tensión superficial

Del balance de todas estas fuerzas dependen las características finales de la película

Relación entre espesor y velocidad de *dip coating*

Si la viscosidad y la velocidad son suficientemente grandes como para reducir la curvatura del menisco $\rightarrow$ el espesor final surge del balance entre dos fuerzas: **el peso y el arrastre viscoso**



$$e = c_1 \left[\frac{\eta v}{\rho g} \right]^{1/2}$$

e = espesor del film

v = velocidad de dip coating

g = aceleración de la gravedad

$c_1=0.8$ para líquidos newtonianos

ρ = densidad del sol

η = viscosidad del sol

Si la viscosidad y la velocidad son pequeñas, hay que modular por la relación entre arrastre viscoso y la tensión superficial.

$$e = 0,94 \left(\frac{\eta v}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Reordenando

$$e = 0,94 (\eta v)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}$$

γ_{LV} = tensión superficial entre líquido y vapor

En ambos casos, el resultado práctico es que:

- ✓ el espesor de la película aumenta al incrementar la velocidad de extracción del sustrato.
- ✓ el espesor la película aumenta a medida que aumenta la viscosidad de la solución.
- ✓ el espesor la película disminuye si la densidad de la solución es mayor.

Estas ecuaciones describen el proceso de *dip coating* en general.

Para el caso particular de películas preparadas por sol-gel, existen ***desviaciones*** debido a:

- Efecto de la evaporación
- Evaporación superpuesta con condensación
- Ordenamiento de las partículas por fuerzas de repulsión

Además, hay que tener en cuenta que las ecuaciones predicen el espesor del film **tras la preparación** pero en general se mide el espesor de films **consolidados**, en los que han ocurrido cambios en el espesor desde su preparación!

Evaporación: aumenta la concentración y la viscosidad dando comportamientos no Newtonianos.

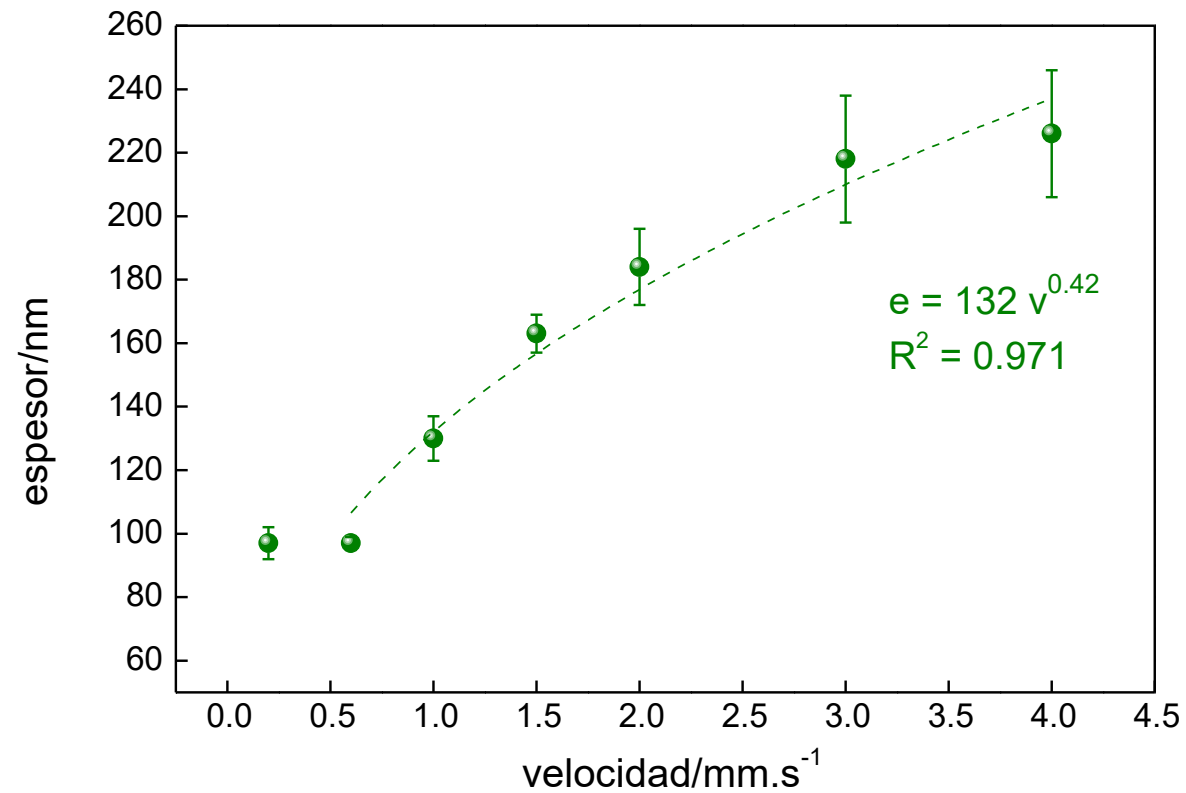
El efecto suele ser un aumento del espesor respecto al esperado.

Atención: cuanto más delgada es la película hay mayor superposición de deposición con secado

Ejemplo I

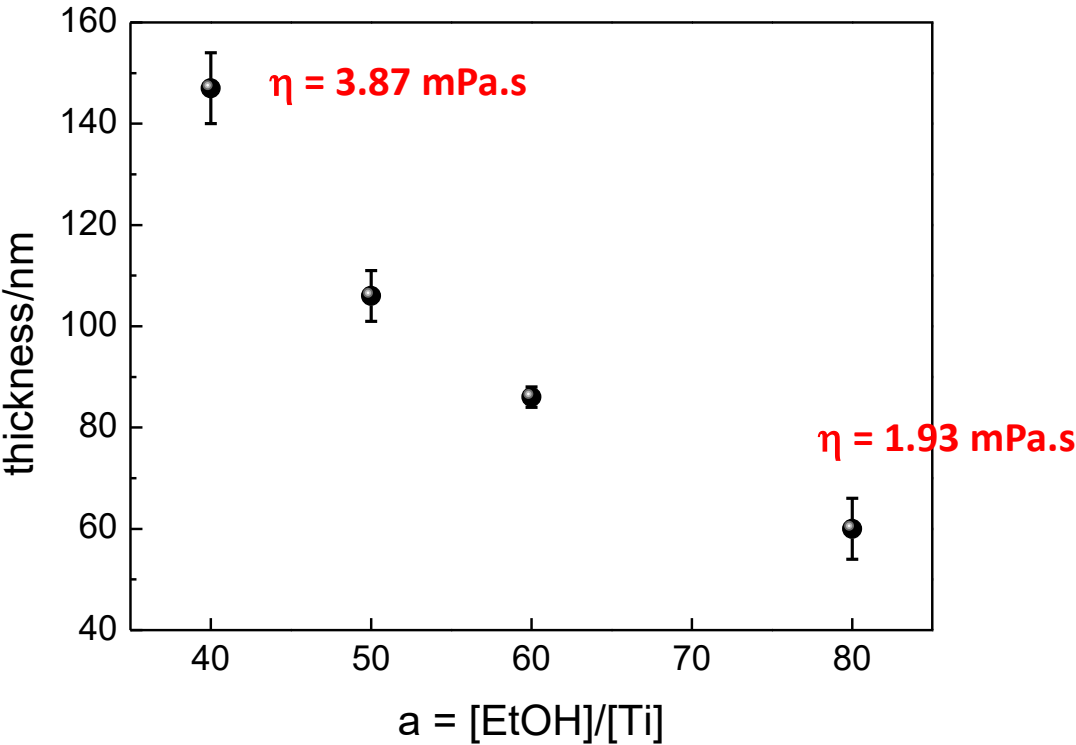
Sol polimérico conteniendo TiCl_4 , polímero, agua y etanol

Efecto de la velocidad

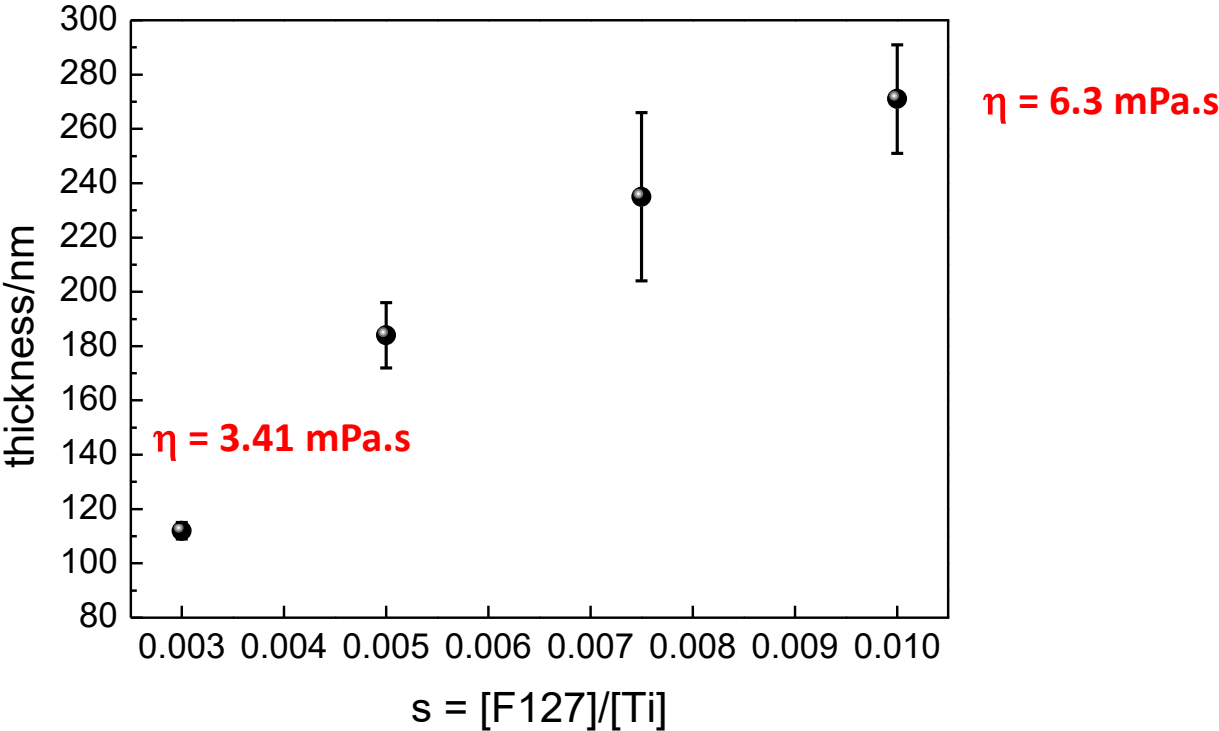


Efecto de la viscosidad

Baja la η por dilución con etanol
→ menor espesor



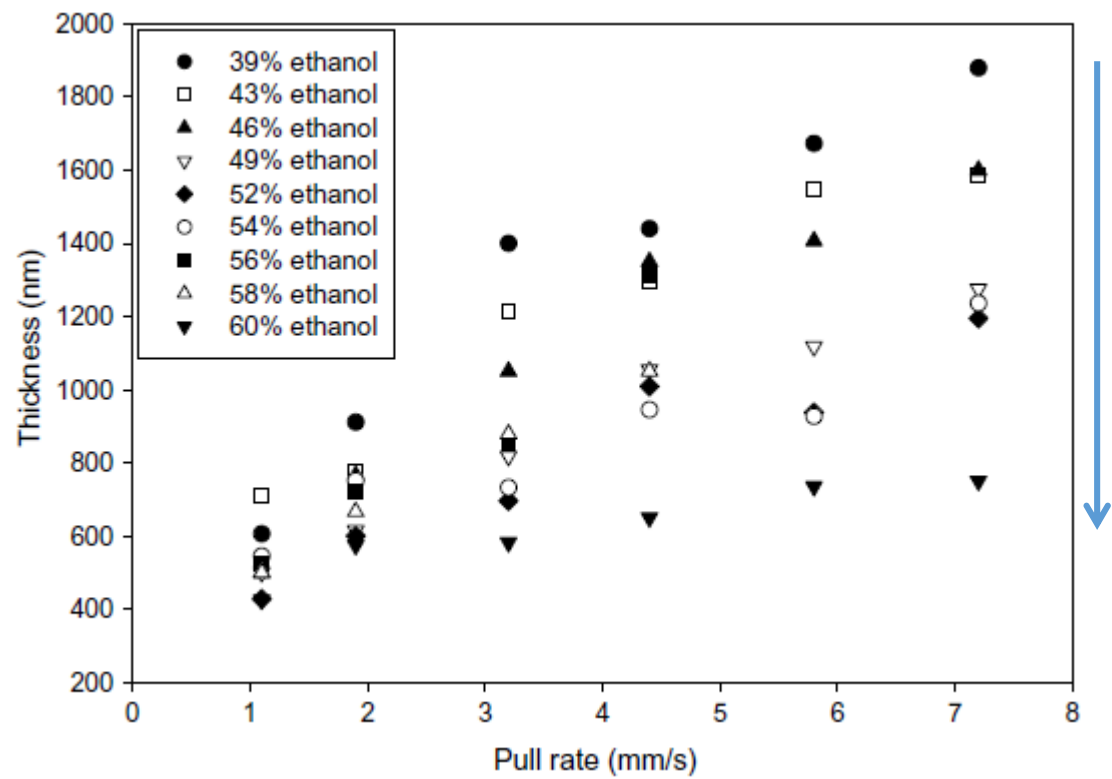
Aumenta la η por agregado de surfactantes
→ mayor espesor



Ejemplo II

Sol polimérico conteniendo TEOS, polímero, agua, H⁺ y etanol

Efecto de la velocidad y la viscosidad



Menor η por dilución con EtOH

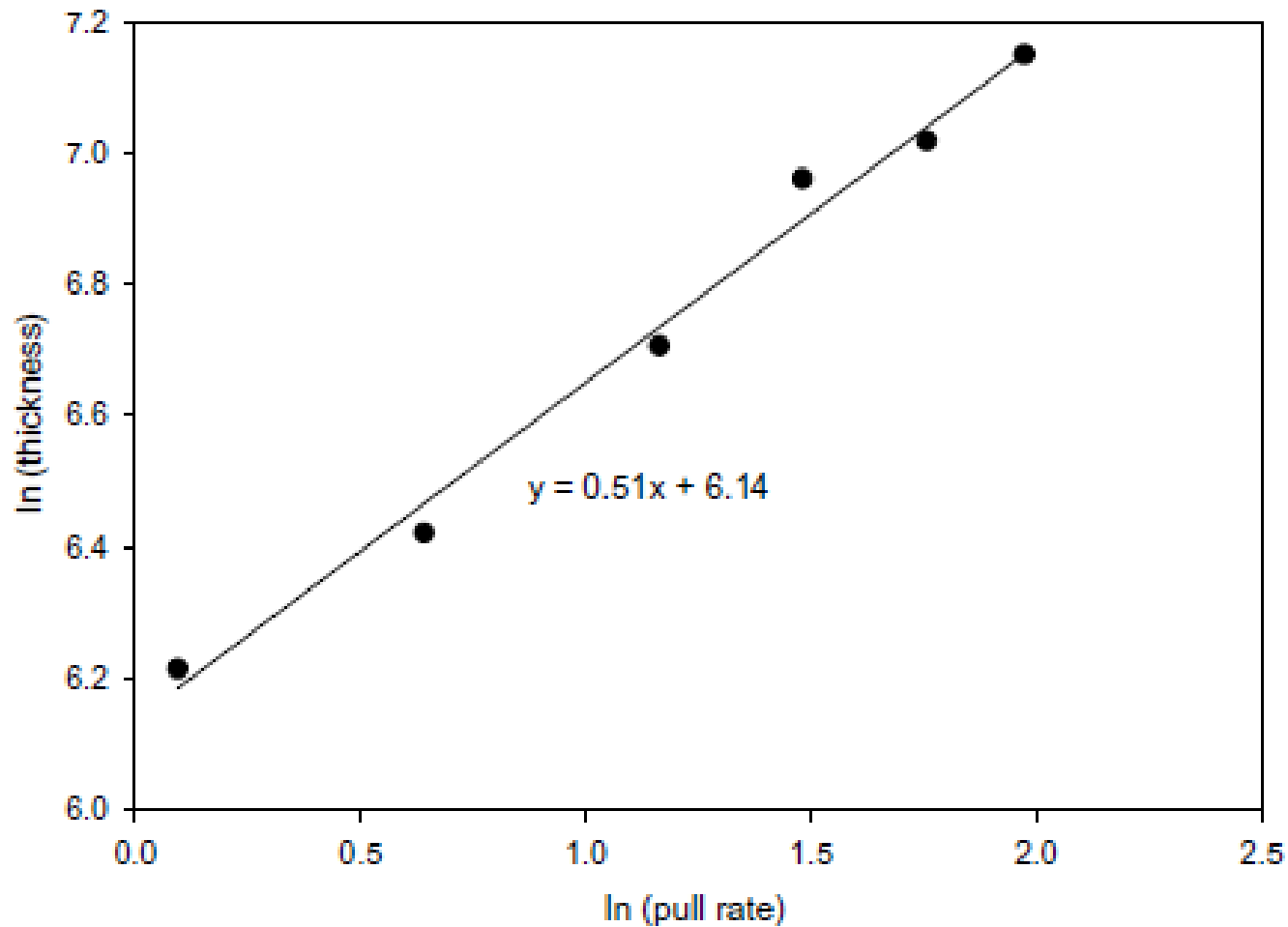
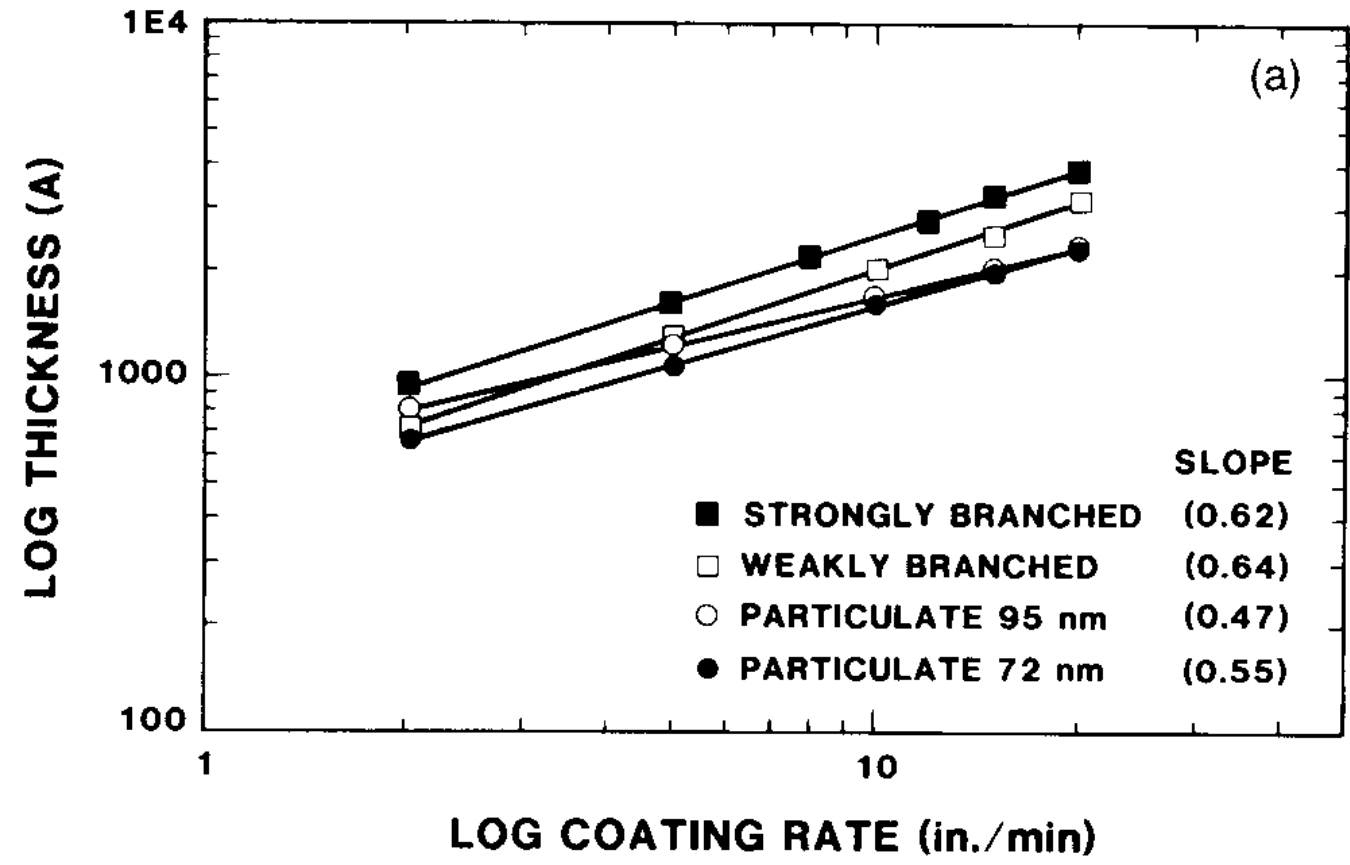


Fig. 5. Power law fit to the dependence of film thickness on pull rate for films prepared using a solution containing 49 mass% ethanol. The slope of the line is 0.51, indicating $1/2$ power behavior.

Ejemplo III

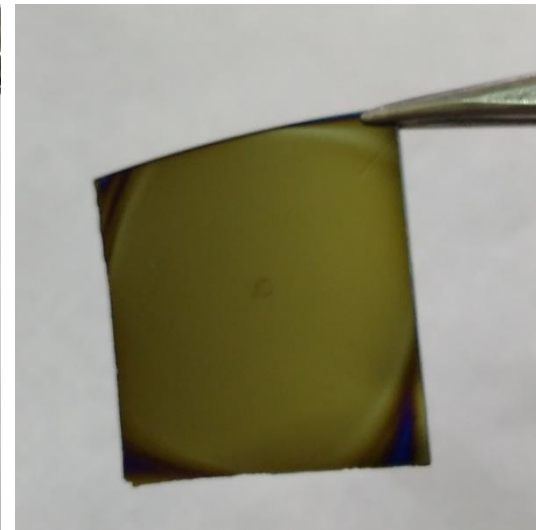
Soles poliméricos y particulados de silicato



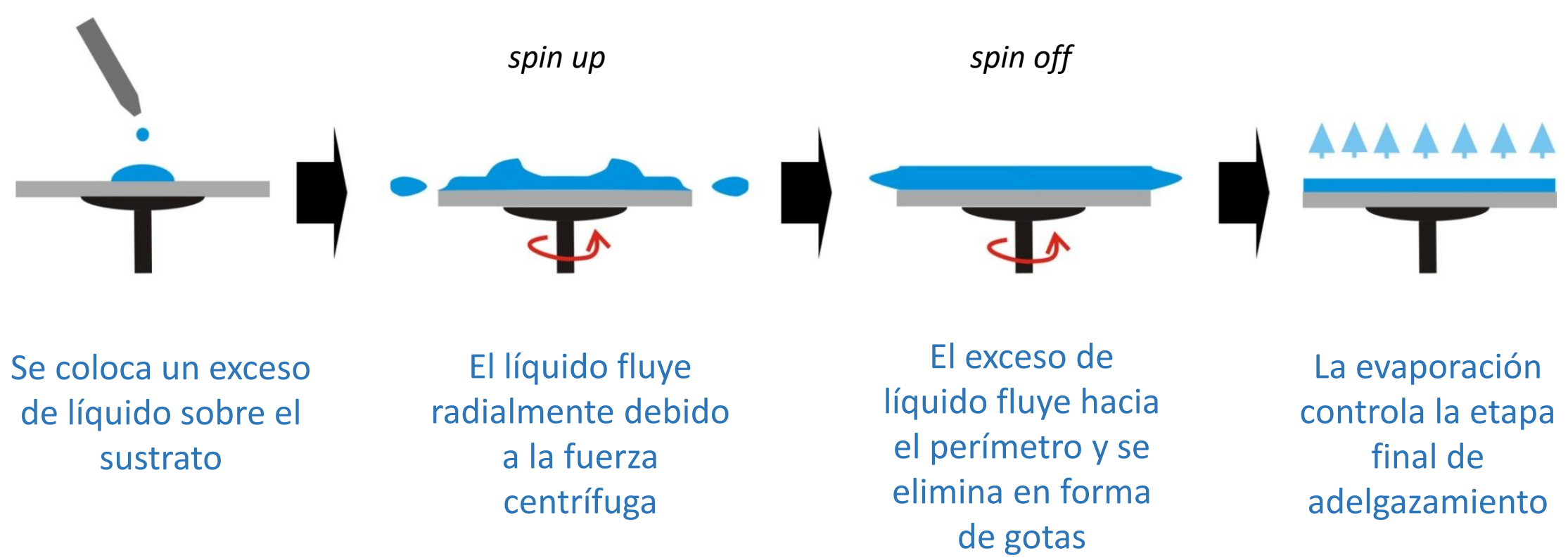
Los soles particulados se comportan diferente, debido a las interacciones entre partículas.

Métodos de preparación

Spin coating



Esquema del proceso



La película tiende a ser uniforme durante el “spin-off”.

La velocidad de evaporación es muy constante por la convección forzada.

Las películas que en un comienzo no son uniformes, tienden a emparejarse siguiendo la siguiente ecuación:

$$e(t) = e_0 / \left(\frac{1 + 4\rho\varpi^2 e_0^2 t}{3\eta} \right)^{1/2}$$

ϖ = vel. Angular e_0 = espesor inicial

η = viscosidad t = tiempo

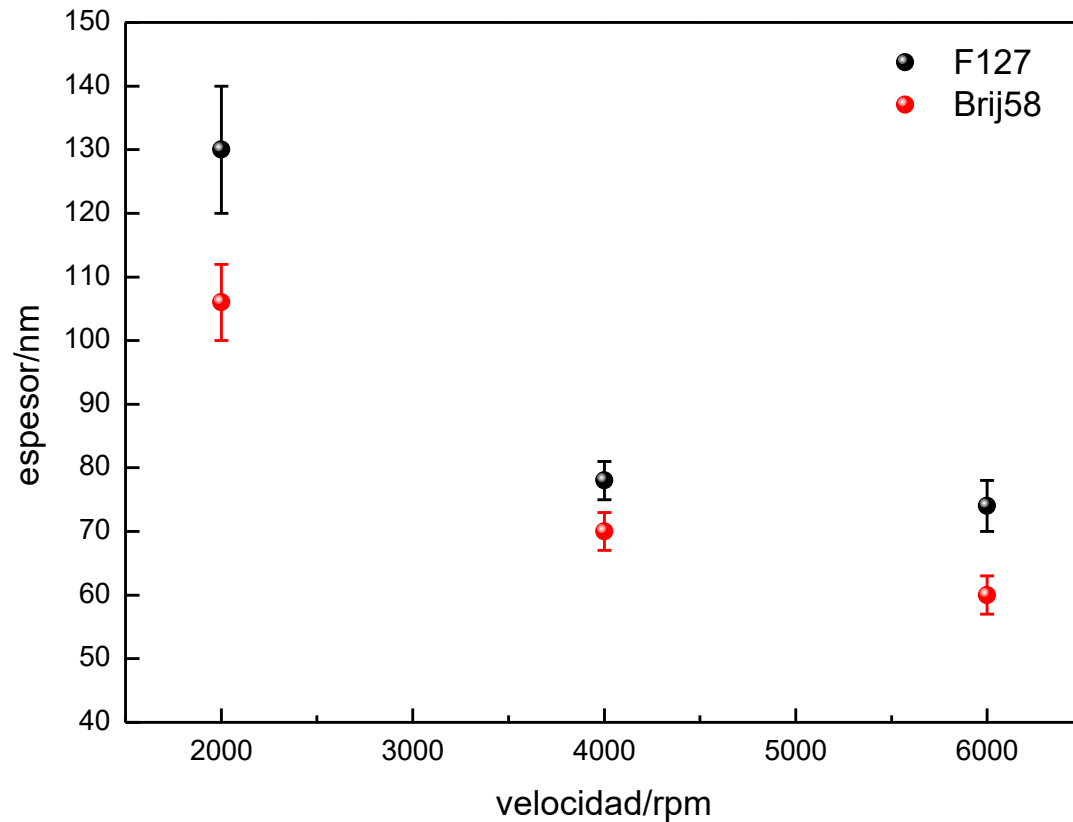
La formación del film involucra un balance entre **la fuerza centrífuga**, controlada por la velocidad de spin, **y las fuerzas viscosas o de corte**, determinadas por la viscosidad de la solución.

- ✓ el espesor de la película disminuye al incrementar la velocidad de rotación del sustrato
- ✓ el espesor de la película aumenta a medida que aumenta la viscosidad de la solución

Ejemplo

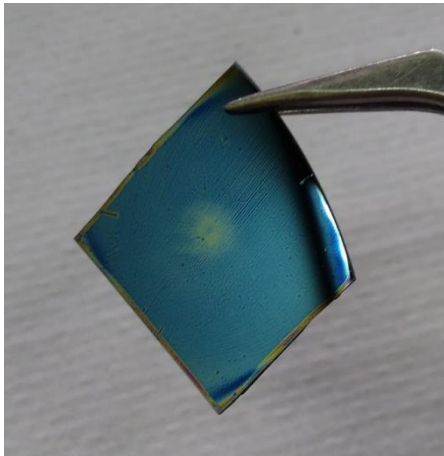
Sol polimérico conteniendo TEOS, polímero, agua, H^+ y etanol

Efecto de la velocidad de spin coating

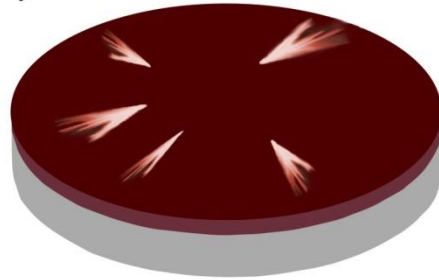


Problemas típicos de la técnica y su causa

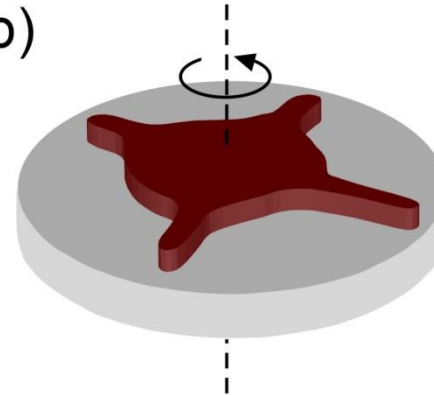
“Streaking” → partículas en solución



a)

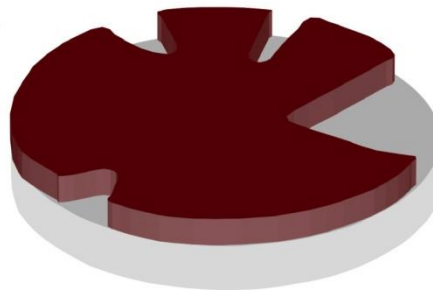


b)



Mojado no uniforme
→ Problemas con el sustrato

c)



Cobertura incompleta
→ poca solución

Dip coating

- Se recubren ambas caras del sustrato.
- Puede adaptarse para grandes superficies.
- Buen control del espesor, pero tiende a ser más grueso abajo.
- La velocidad controla el espesor.

Spin coating

- Se recubre una única cara del sustrato.
- Limitado a superficies pequeñas y cilíndricas/circulares.
- La velocidad controla el espesor.

Otros métodos de preparación

Spray-Coating

Emparentado con Chemical Vapor Deposition.

El sol se pulveriza controladamente sobre un soporte caliente (típicamente 120-300°C).

- Menor eliminación de productos corrosivos (menos residuos).
- Potencialmente más veloz que *dip coating* (pensando en aplicaciones industriales).
- Menor control sobre el espesor de la película.

Ejemplo

Mezclas NP TiO_2 + $\text{Ti}(i\text{OPr})_4$

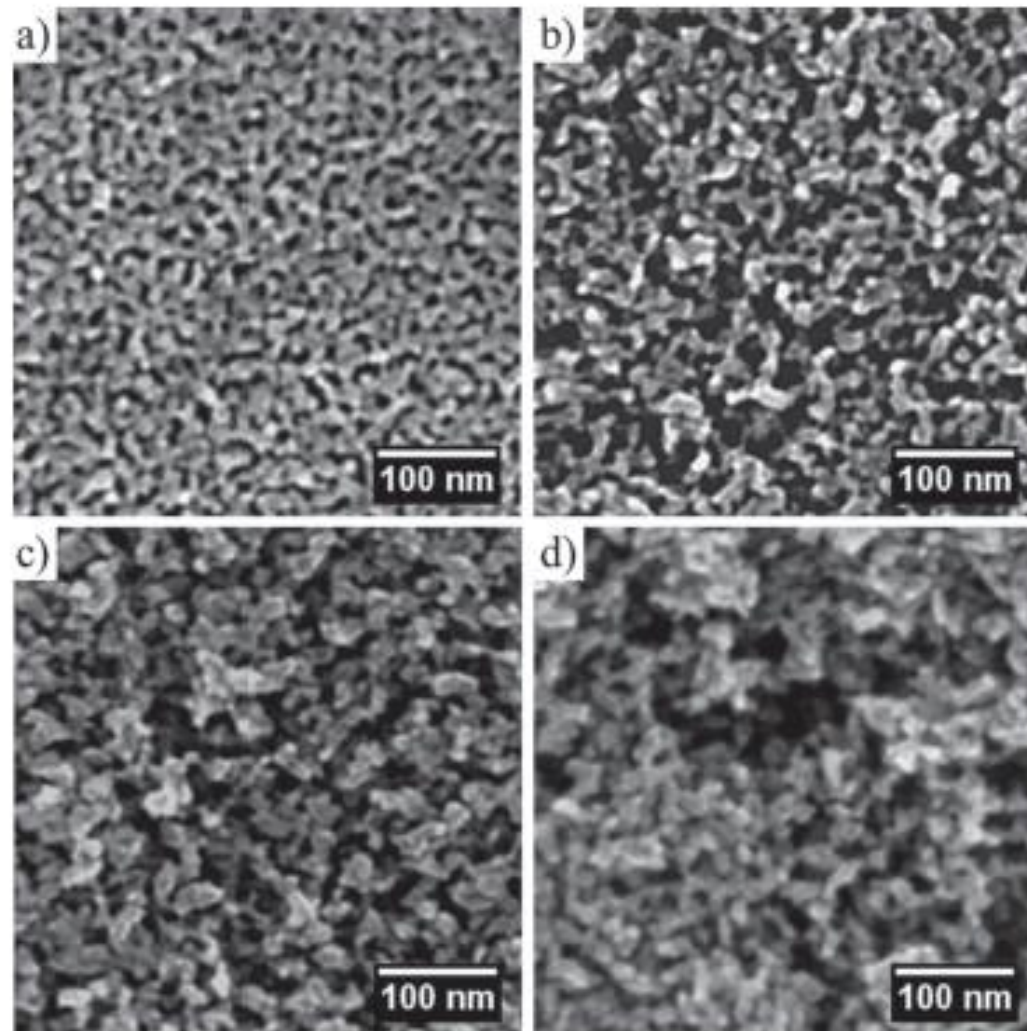
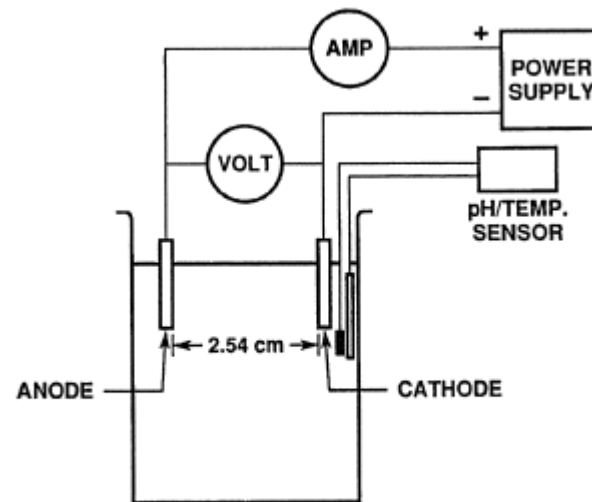


Figure 1. SEM images of mesoporous titania films deposited by spray coating after calcination at 500 °C: a) 0 wt% NPs, b) 25 wt% NPs, c) 50 wt% NPs, and d) 75 wt% NPs.



Electroforesis

Movimiento de partículas cargadas dentro de un líquido por influencia de un campo eléctrico externo. Se preparan las partículas por método sol-gel y luego se depositan electroforéticamente



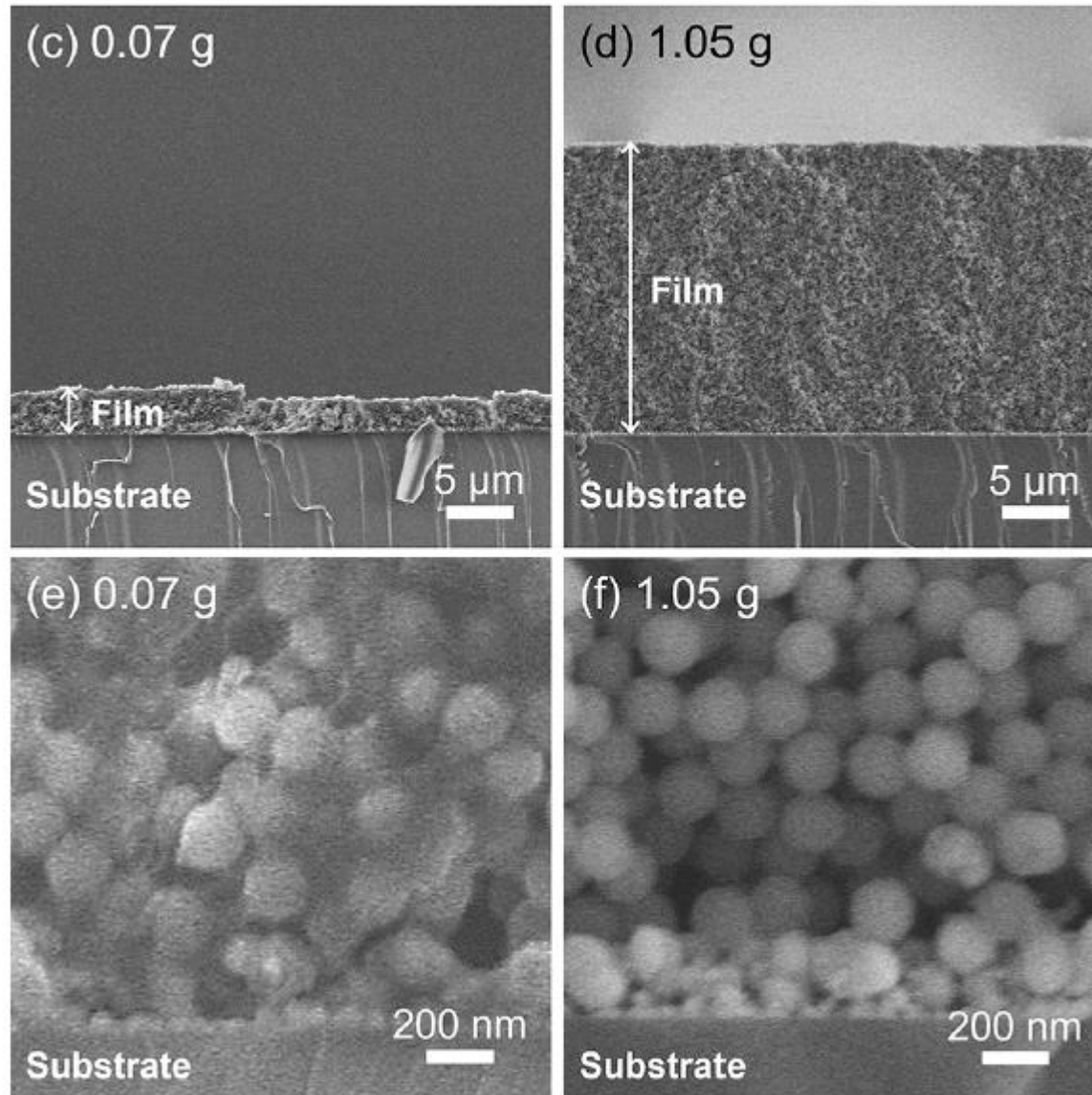
Schematic of electrophoretic coating cell. From Clark *et al.* [49].

A voltaje constante → la película crece más lento a medida que aumenta su espesor (crece la resistencia).
A corriente constante → velocidad de crecimiento fija.

Permite recubrir superficies complejas más rápido que otras técnicas.

Ejemplo

NPs de SiO₂ depositadas sobre ITO



Carga y concentración de las partículas definen el espesor

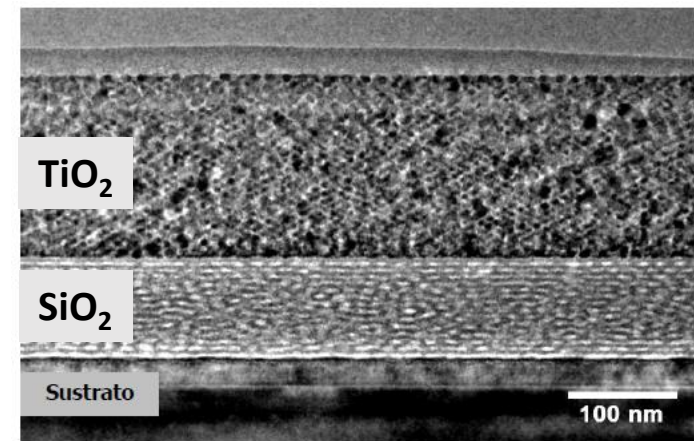
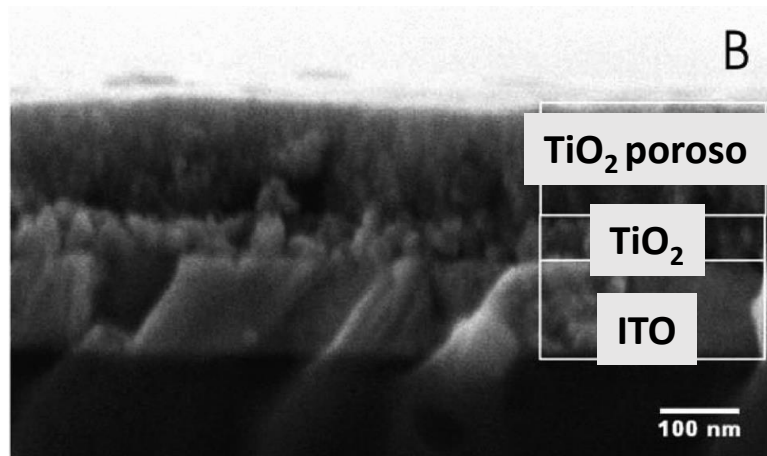
Preparación de multicapas

- Para algunas aplicaciones puede requerirse espesores mayores a los alcanzables con las técnicas descriptas.
- Para otras aplicaciones puede requerirse depositar dos o más capas, alternando materiales.



Depósitos sucesivos

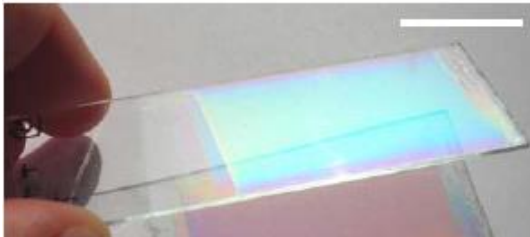
Bicapas



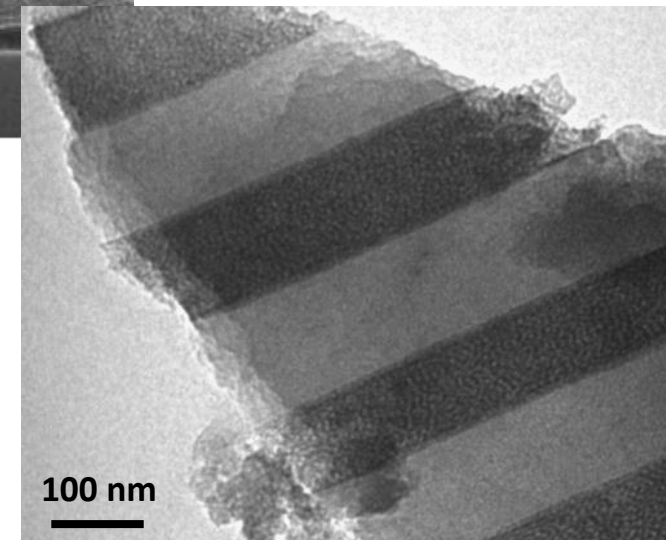
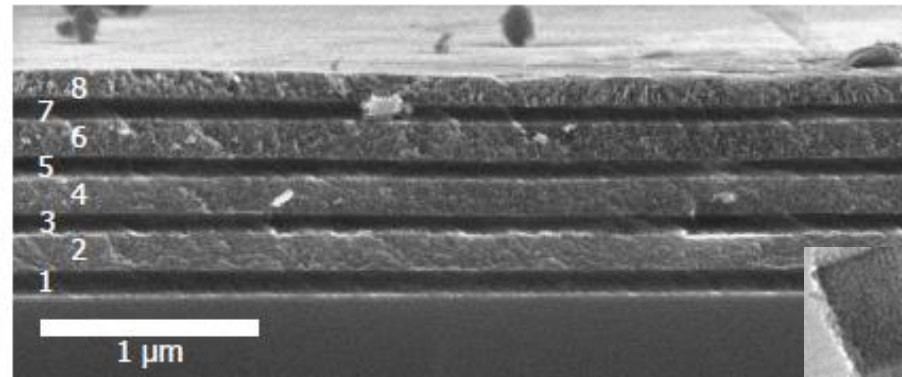
Multicapas



Consolidando entre
cada depósito

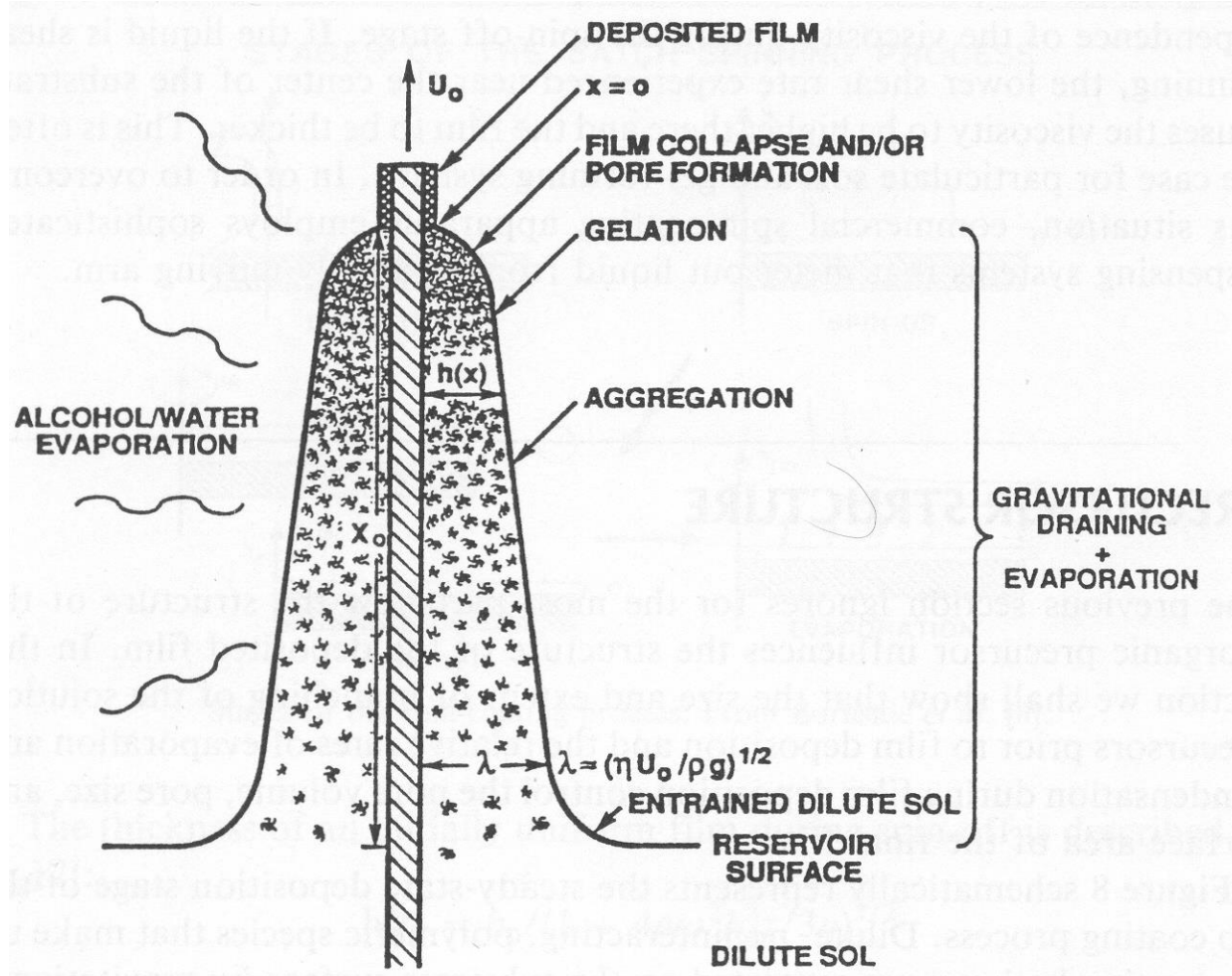


Sin consolidar



¿Qué ocurre durante la formación y evolución de la película?

Nos centramos en el caso de *dip* y *spin coating*



El sol se concentra en la superficie

- los precursores se acercan
- aumento de la viscosidad
- condensación y gelificación

- La química del proceso sol gel es la misma en películas que en *bulk*.
- Sin embargo, la evolución estructural de las películas es diferente respecto a los materiales *bulk* debido a que:
 - Al estar superpuestos los procesos de evaporación y preparación → competencia entre evaporación y condensación.
 - Los tiempos de agregación, gelificación y secado son mucho más rápidos.
 - Debido al acortamiento de estos tiempos, el tiempo de envejecimiento también disminuye.
 - Aparecen efectos de *stress* debido a la interacción con el sustrato.

Precursor

Velocidad de evaporación

Velocidad de condensación

Efecto de deslizamiento

Secado / Tratamiento térmico

Sustrato



Controlan

Volumen poroso

Índice de refracción

Tamaño de poro

Área específica

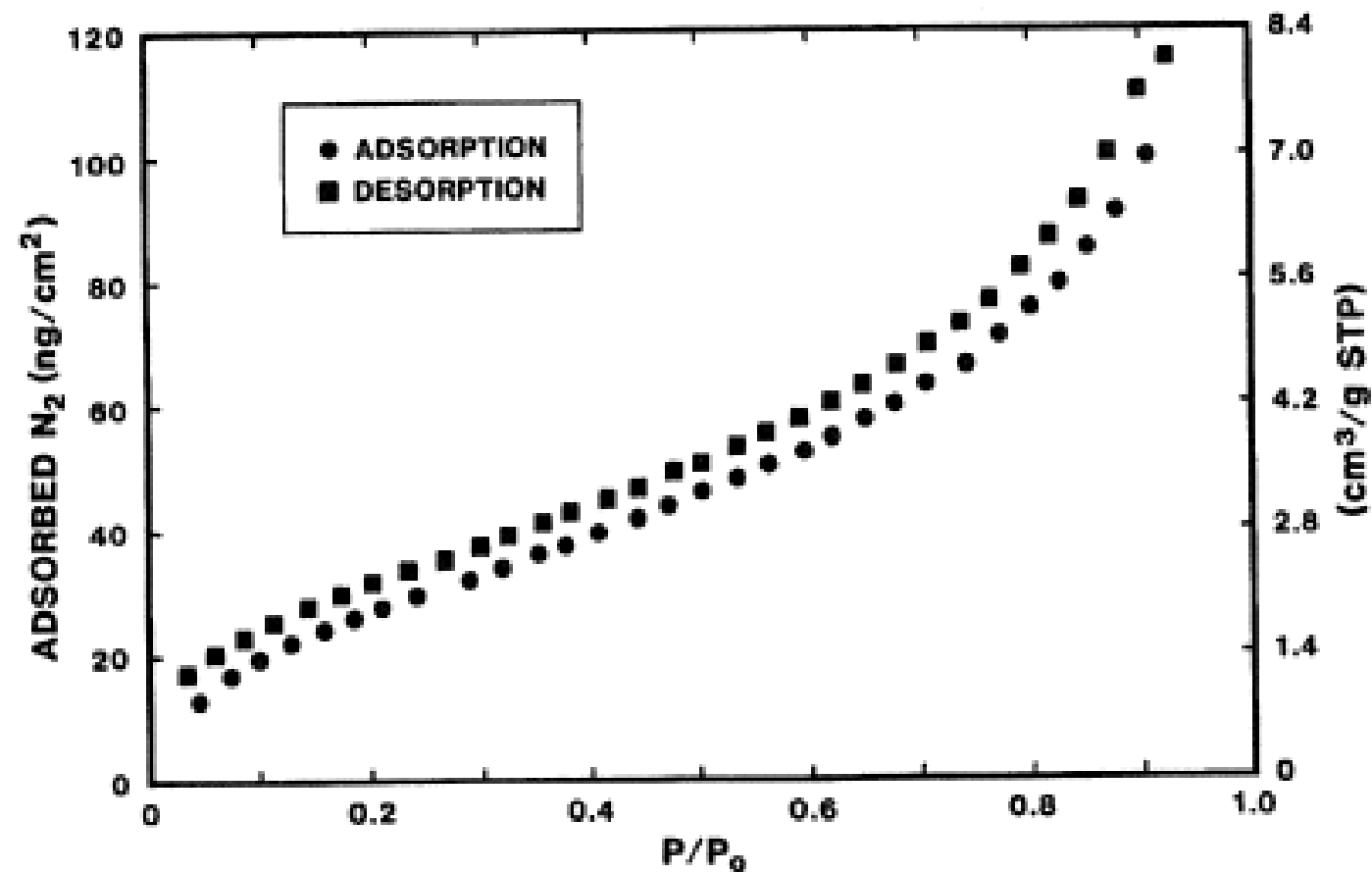
1.- Efecto de la solución precursora

Sistemas poliméricos poco ramificados:

Soles de baja dimensión fractal ($d < 1,5$) son mutuamente transparentes (= se pueden interpenetrar).

Si no hay condensación se compactan durante el secado

→ Películas de baja porosidad y densamente empacadas.



Type II N_2 adsorption-desorption isotherm obtained by a surface acoustic wave method for a non-porous film deposited from the W1 precursor. From Frye *et al.* [34].

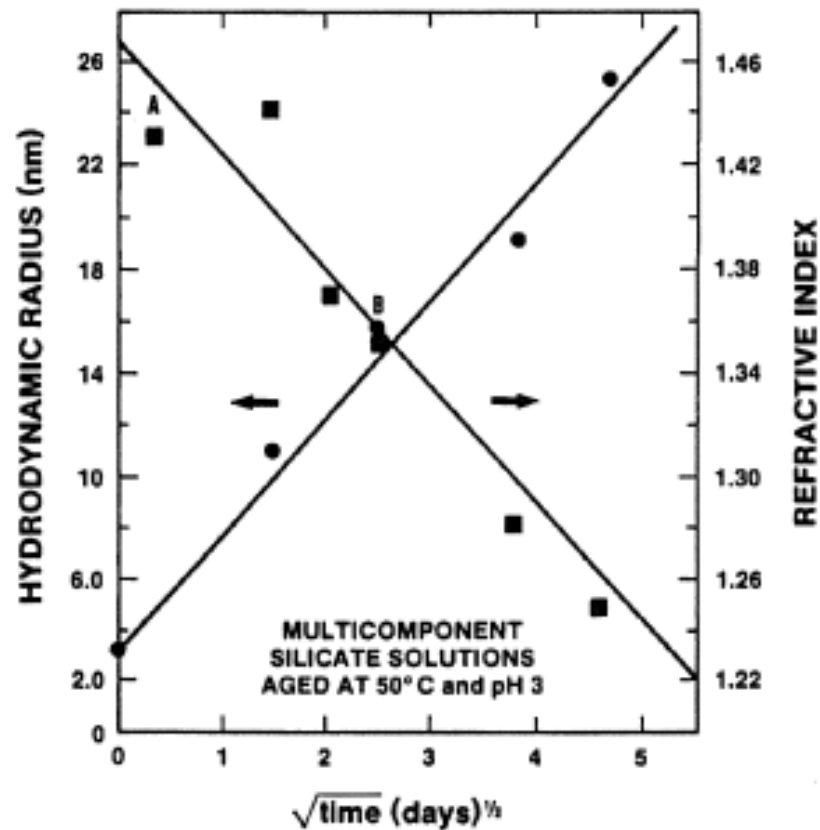
La película obtenida es “no porosa”

Sistemas poliméricos muy ramificados:

No son mutuamente transparentes → no se pueden interpenetrar.

Se obtienen películas porosas, con índice de refracción inversamente proporcional a la porosidad.

La alta porosidad es también consecuencia de la baja presión capilar hacia el final del secado.



Reciprocal relationship between the hydrodynamic radius of multicomponent precursors as a function of root aging time at 50°C and pH 3 and corresponding refractive indices of films prepared from the multicomponent borosilicate precursors after different aging times. The strong mutual screening of branched polymeric precursors leads to a reciprocal relationship between polymer size and refractive index (inversely related to pore volume). From Brinker *et al.* [20].

Table 1.
Porosity versus Aging Conditions.

Sample Aging Times	Refractive Index	Porosity ^a (%)	Median Pore ^a Radius (nm)	Surface Area ^a (m ² /g)
Unaged	1.45	0	<0.2	1.2–1.9
3 Day	1.31	16	1.5	146
1 Week	1.25	25	1.6	220
2 Week	1.21	33	1.9	263
3 Week ^b	1.18	52	3.0	245

^a Determined by N₂ adsorption-desorption using a surface acoustic wave technique [34].

^b The 3-week sample gelled. It was re-liquified at high shear rates and diluted with ethanol prior to film deposition.

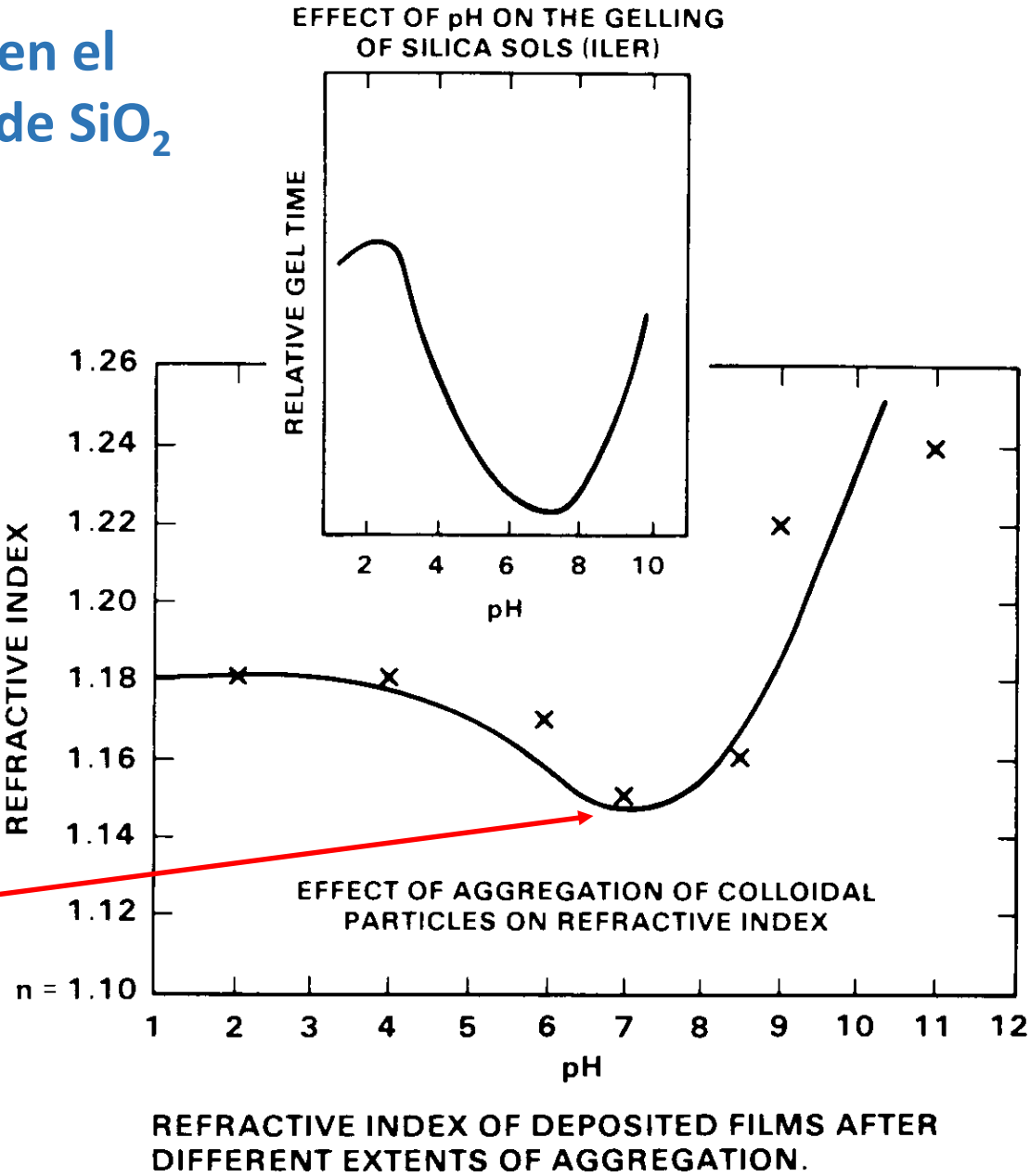
Mayor envejecimiento → polímeros más ramificados → películas más porosas (con menor n)

Sistemas particulados

Equivalentes a los sistemas con alto entrecruzamiento.

La porosidad final depende de cuán agregadas estén las partículas en el sol y de la presión capilar en las últimas etapas de secado.

Efecto del pH en la gelificación y en el índice de refracción de películas de SiO₂



2.- Efecto de evaporación y condensación

Evaporación y Condensación compiten durante la formación de la película → la relación de velocidades de ambos procesos determina la porosidad de las películas

Evaporación: compacta la estructura.

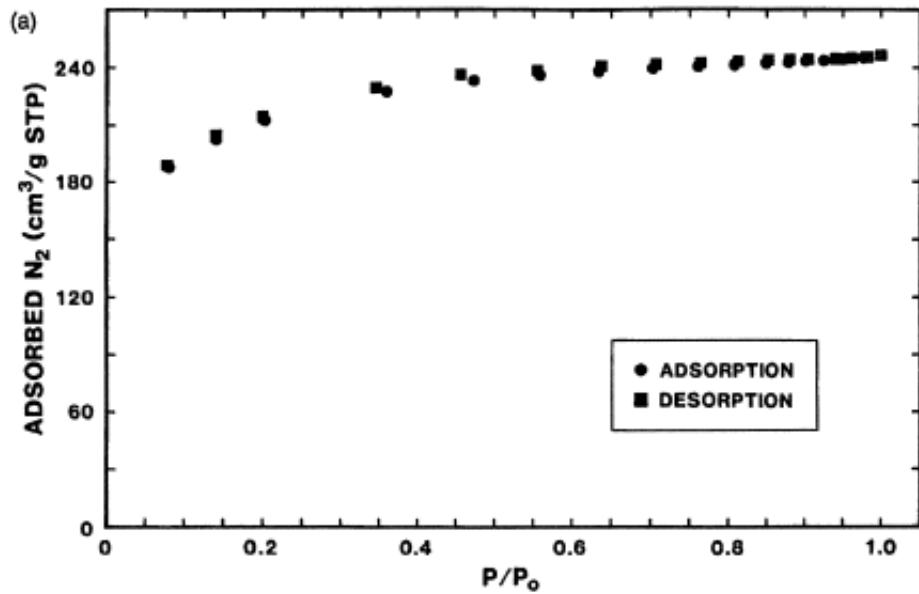
Se controla modificando la humedad de la atmósfera.

Condensación: da rigidez a la estructura oponiéndose a la compactación.

Se controla a través de las reacciones de los precursores.

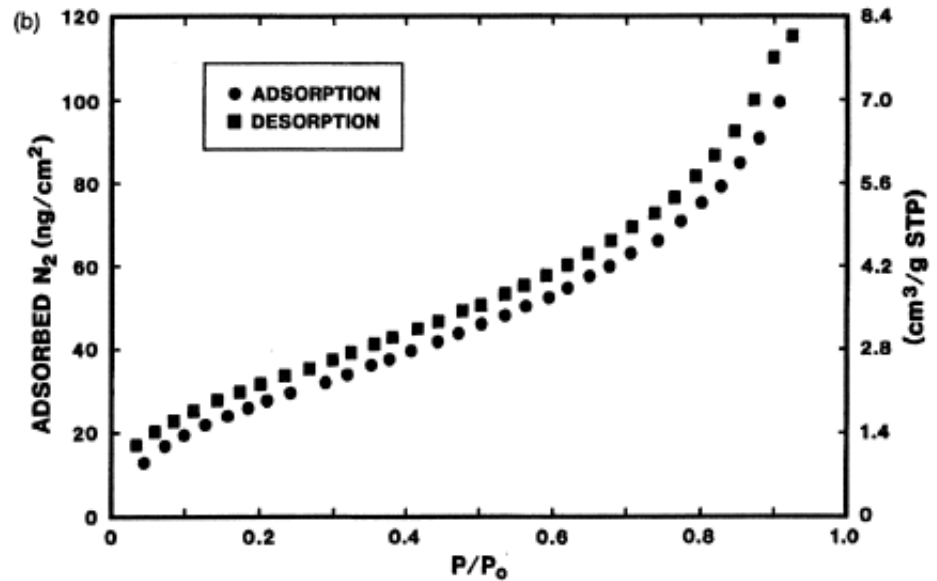
Monolito

Microporoso.
Secado durante 1 mes.
Rigidifica cuando la
evaporación está comenzando.



Película

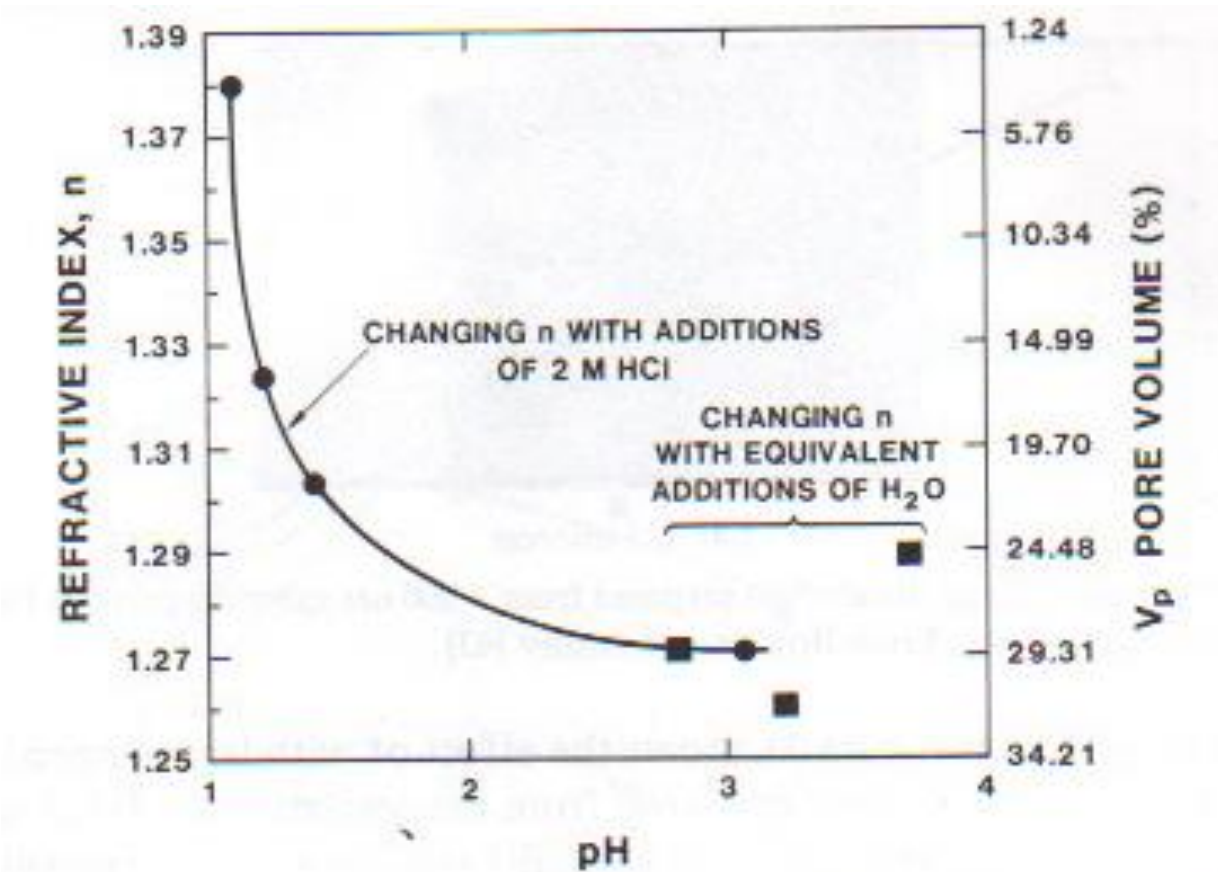
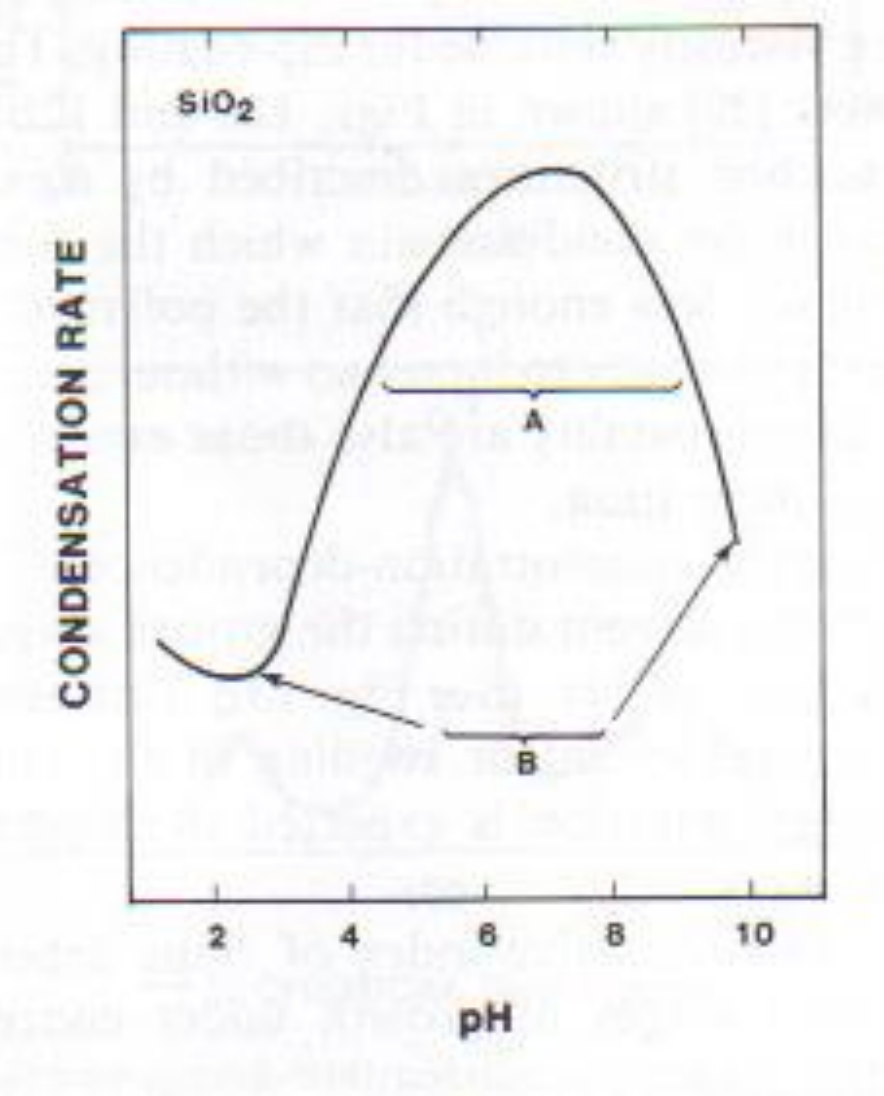
Secado en unos segundos.
No porosa.



(a) Type I isotherm of a microporous bulk xerogel prepared from two-step acid-catalyzed precursors by gelation and slow drying. From Frye *et al.* [34].

(b) Type II isotherm of a non-porous film prepared from same precursors as in Fig. 28a. From Frye *et al.* [34].

Efecto del pH sobre la condensación y compactación de películas de SiO_2



Al disminuir la velocidad de condensación, la estructura tiene más movilidad y hay más interpenetración → películas más compactas.

Para el caso de **soles particulados**, dos comportamientos:

1) Partículas que interaccionan atractivamente:

A menor velocidad de secado las partículas se agregan más, produciendo películas más porosas.

A mayor velocidad de secado, ocurre el efecto inverso.

2) Partículas que interaccionan repulsivamente:

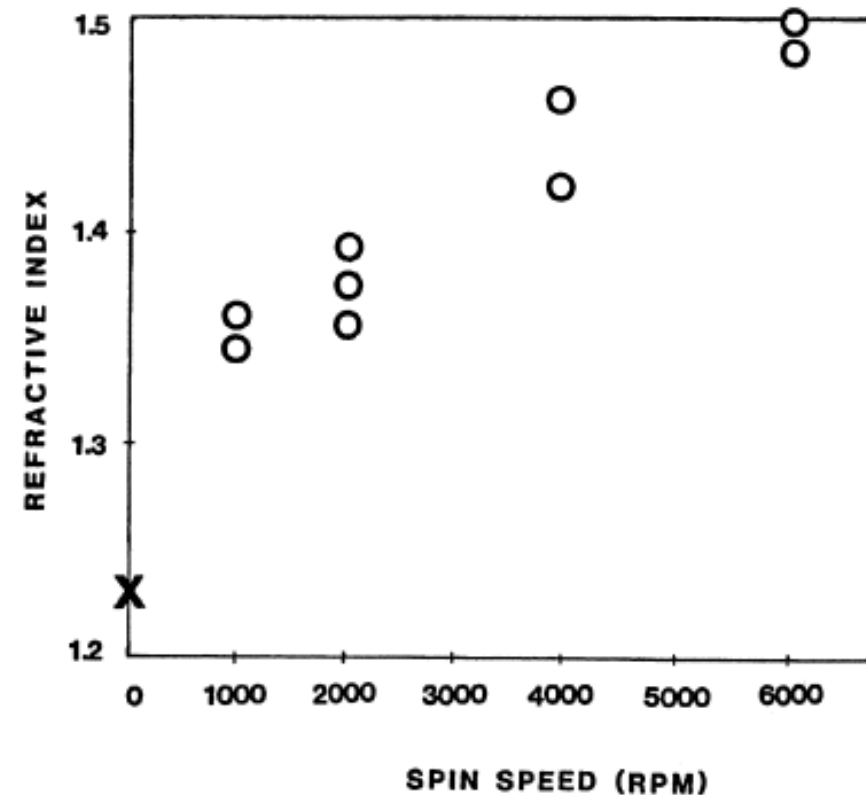
A menor velocidad de secado las partículas pueden acomodarse mejor (en un empaquetamiento compacto), disminuyendo la porosidad.

3.- Efecto del deslizamiento (*shear effect*)

En *dip coating* se genera un gradiente de velocidades suave, normal a la superficie.
En *spin coating* el gradiente de velocidades es fuerte, también normal a la superficie.

Este gradiente de velocidades provoca el efecto de deslizamiento, que tiene efecto sobre la estructura de la película

- Aparecen diferencias entre las características de películas depositadas por ambos métodos.
- Alineamiento de precursores que provoca cambios en la estructura (por ej: birrefringencia)



Refractive index versus spinning frequency for spun films prepared from multi-component silicate precursors aged at 50°C and pH 3 for two weeks prior to deposition. X denotes refractive index of corresponding dipped films. From Brinker *et al.* [20].

4.- Secado y tratamiento térmico

En un *monolito* el stress durante el secado y el tratamiento térmico es causado por distribución de presiones internas.

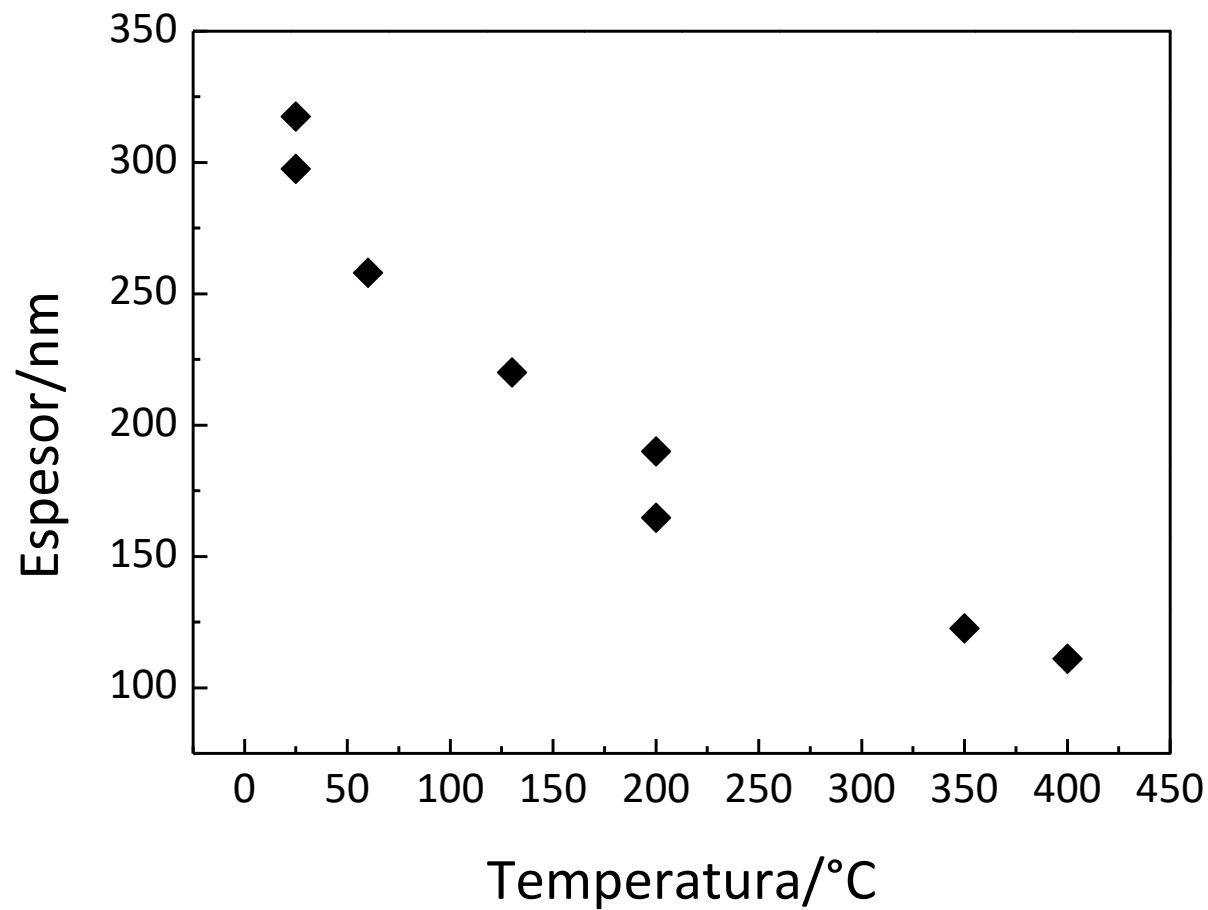
En la *película* es causado por los límites impuestos por el soporte.

La película no puede deformar al sustrato → sólo puede contraer en la dirección perpendicular al sustrato → disminución del espesor

Además, puede aparecer resquebrajamiento del recubrimiento, especialmente para películas de más de 1 μm de espesor.

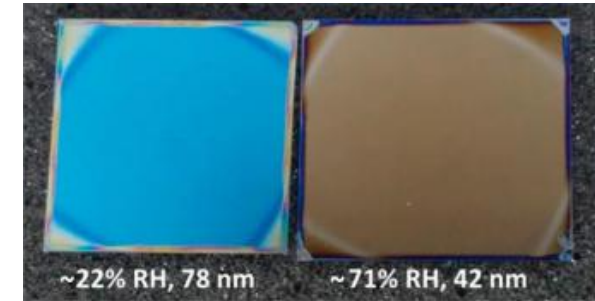
Ejemplo

Film preparado por *dip coating* a partir de un sol polimérico (TiCl₄, polímero, agua y etanol)



Como disminuir tensiones durante el secado

- ✓ Disminuir la temperatura de secado
- ✓ Trabajar con humedad relativa alta
- ✓ Uso de tensioactivos



Chem. Mater., **2017**, 29, 2921–2926

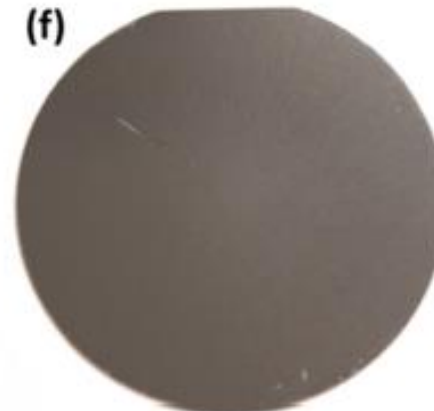
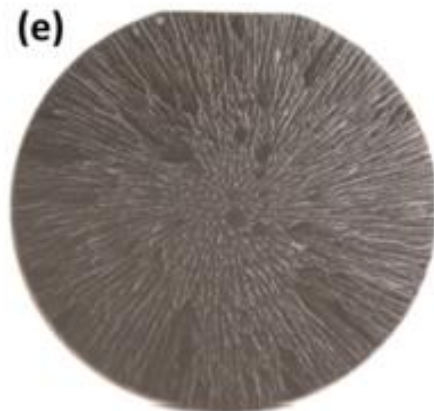
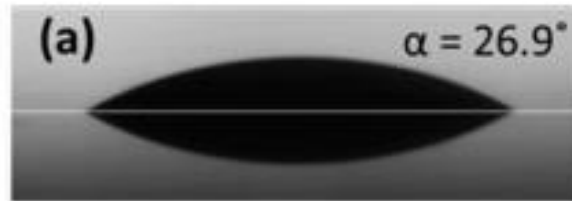
Motivos de tensiones durante el tratamiento térmico

- ✓ Cambios de volumen debidos a la conversión de fases amorfas hidratadas a fases más cristalina.
- ✓ Tensiones provocadas por los límites impuestos por el soporte.
- ✓ Tensión local debida a diferentes velocidades de sinterizado (aglomerados e impurezas).
- ✓ Tensiones producidas por cambios de fase.
- ✓ Tensiones producidas por desfasaje entre los coeficientes de expansión de la película y el sustrato.

5.- Sustrato

Claves para lograr una buena adhesión de la película:

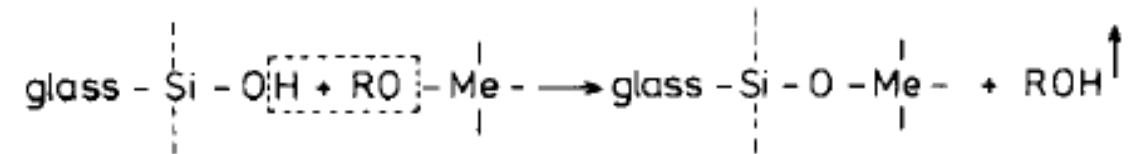
- ✓ El sustrato debe limpiarse y/o activarse de manera adecuada.
- ✓ El ángulo de contacto entre la solución y el sustrato debe ser bajo (= la solución debe mojar al sustrato).



Tipos de Interacción Sustrato-Película

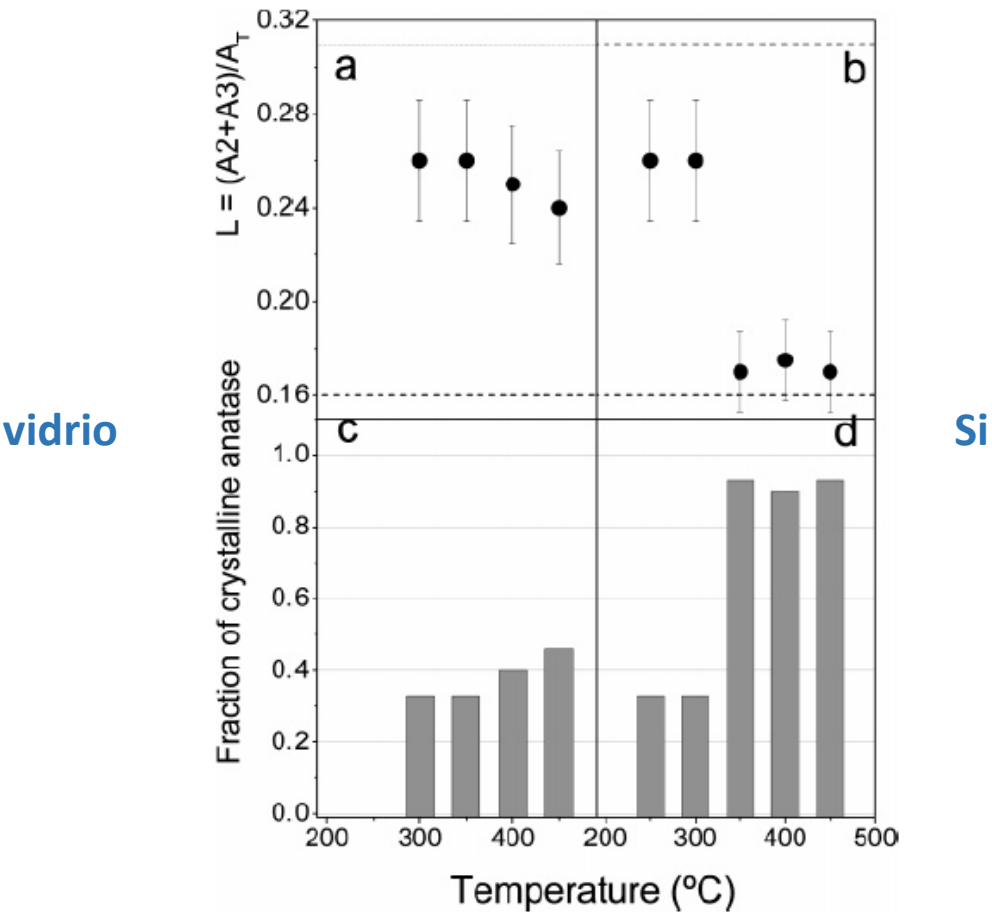
- Interacciones electrostáticas
- Interacciones del tipo van der Waals
- Uniones del tipo “covalente”

Por ejemplo, se proponen la formación de uniones Si-O-Ti en películas de TiO_2 depositadas sobre cuarzo



El sustrato afecta la estabilidad de las distintas fases cristalinas

- La temperatura de transición anatasa-rutilo aumenta considerablemente cuando el TiO_2 está soportado sobre vidrio, ITO o acero.
- La temperatura de transición amorfo – anatasa también se ve afectada por el sustrato: en Si aparece anatasa a menores T que en vidrio, debido a la migración de Na^+



Ejemplos comerciales

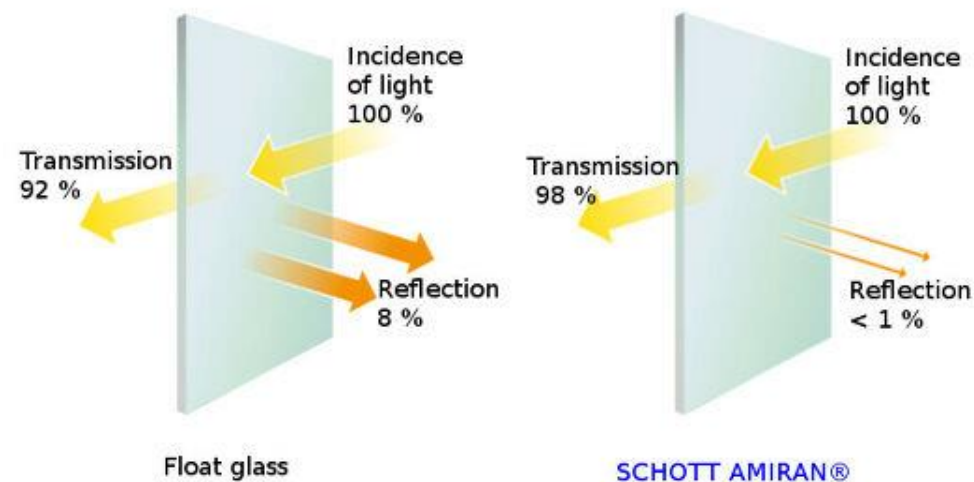
AMIRAN®

El **vidrio antirreflectante AMIRAN®** es posible gracias al proceso de inmersión en un sol-gel desarrollado por SCHOTT.

El vidrio es sumergido sucesivamente en diferentes soluciones de óxidos metálicos.

La velocidad de extracción determina el espesor de la capa con una precisión máxima.

- Tamaños de hasta 3770 x 1770 mm
- Máxima supresión de la reflectividad en ambas caras
- Apenas un 1% de reflectividad residual
- Hasta un 98% de transmisión
- Duradero, fácil de limpiar y químicamente estable
- Disponible sobre varios tipos de vidrio base distintos
- Numerosas opciones de procesamiento (p.ej. como vidrio templado de seguridad, vidrio laminado de seguridad o como acristalamiento aislante)

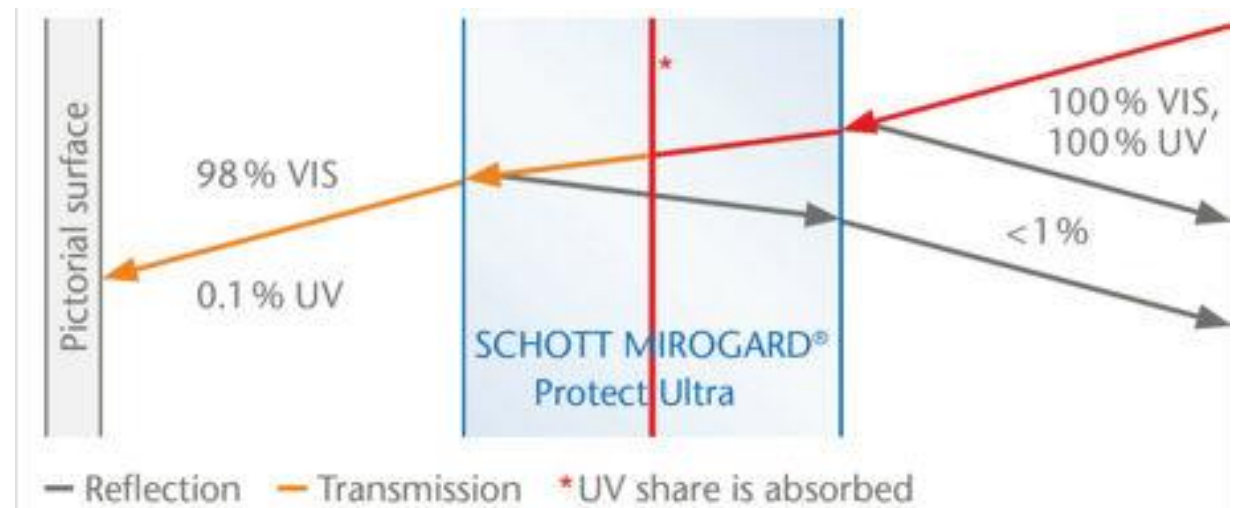


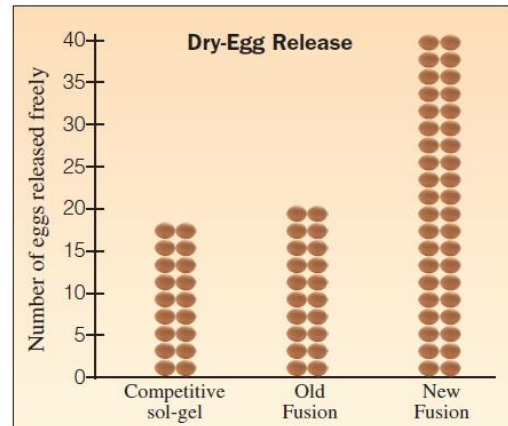
MIROGARD®

Antirreflectante con protección UV de SCHOTT, específico para obras de arte.



Se prepara por sol-gel, usando dip coating en sala limpia.
Varias capas alternadas de TiO_2 y SiO_2 .
Tratamiento final a 450°C .





1. Fusion (and other "ceramic" sol-gels) are completely free of PFOA (and PTFE).
2. Fusion (and other "ceramic" sol-gels) can be taken to extreme temperatures (850°F/455°C).
3. Fusion is waterborne: handling, mixing, and cleaning are all done with water.
4. It cures at a low, energy-saving temperature.
5. Fusion has better release life than many competitive sol-gels.
6. It has better stain resistance and improved gloss.
7. It browns/sears faster and better than conventional nonsticks.
8. With a simplified application process, it is easier to apply than other sol-gels.
9. Fusion has a legal letter verifying that it is compliant with the EU and US FDA for food contact.
10. Comes in a wide variety of rich colors.
11. FusionX for eye-catching decorative exteriors in white, light and dark colors. Hardness approaching porcelain enamel. Dishwasher-safe. Can be used with PTFE coatings and is silk-screen printable.

The ideal substrate for Fusion is an aluminum alloy pre-treated with the appropriate surface blasting. Before blasting, make sure that the surface is free of oil, since blasting does not always remove all of the oil. If the surface is contaminated, use a preliminary treatment (chemical or thermal) for the removal of the grease. Oil or grease on the substrate can contaminate the blasting media and could contribute to improper adhesion.



Preparación de la película

Tratamiento térmico

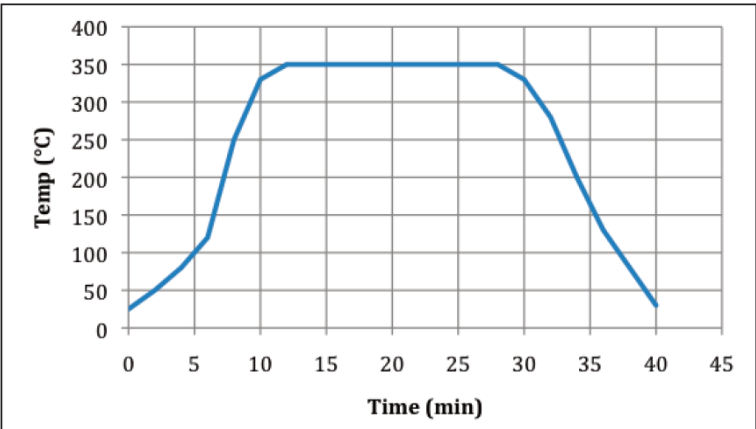
Once the coatings are applied to the part, they must be cured properly to develop the ideal chemical-physical characteristics. The curing stage should start with a smooth temperature ramp at low temperatures to flash off the product, then maintain a part metal temperature of 350°C (662°F) for 20 minutes.

Preparación del sustrato

Fusion is designed for spray application. A coating line equipped with HVLP spray guns with 1.0-1.2 nozzles are optimal for the application. The air supply should be properly filtered, and free of oil and moisture (dry).

The container in which the product is held during the application should be equipped with a stirrer to prevent the settling of particles during the application.

The product must be applied on preheated parts, ideally between 45 and 55°C (115-130°F). A lower temperature can contribute to a sagging of the coating or cause substrate wetting defects. A higher temperature may result in dry spraying (if this happens, see page 14).



Typical cure schedule for Fusion.

Problemas usuales y causas



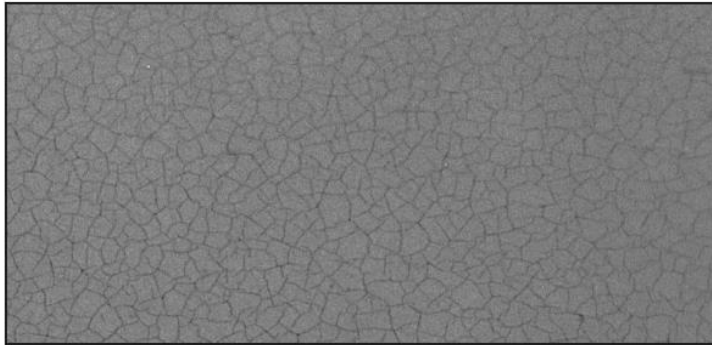
Fisheyes

Appearance

- Round, crater-like holes that penetrate to the substrate.

Probable causes

- Contaminants that prevent coating from wetting out the surface (such as grease from fingerprints or oil in the compressed air).
- Maturation time not sufficient after the activation of the products.
- Temperature of the substrate is too low.
- Temperature of the activated products is too low.



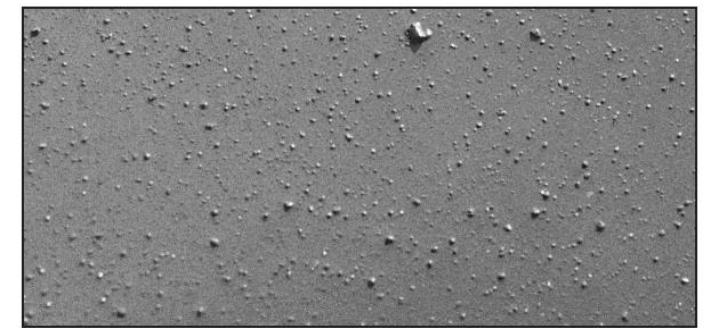
Mudcracking

Appearance

- Thousands of tiny splits or cracks in the coating surface resembling dried mud.

Probable causes

- The coating has been applied too thickly.
- Coating flashed too quickly or at too high a temperature.
- Coating cured with an improper temperature profile.



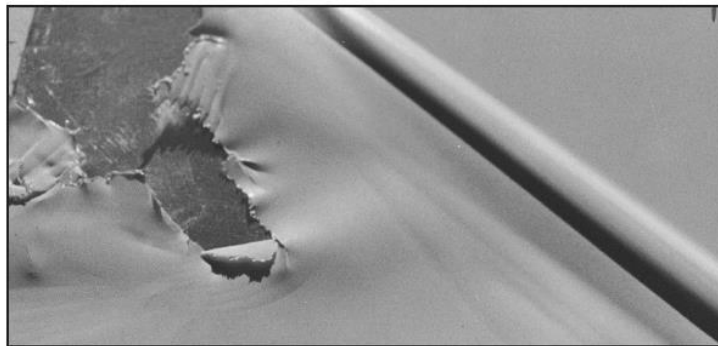
Particulate contamination

Appearance

- Hard bits (particles) on the surface of coated parts.

Probable causes

- Dried coating inside the container falling back into coating.
- Airborne particles either in the spray area or oven.
- Incorrect activation of the product.
- Temperature reached was too high during activation ($>50^{\circ}\text{C}$ [122°F]).



Peeling, flaking

Appearance

- Sections of coating that lift easily off the substrate.

Probable causes

- Contamination, improper surface preparation.
- Improper cure.
- Incompatibility of substrate.