

Alessandro P. Rizzato, Sandra H. Pulcinelli e Celso V. Santilli

Instituto de Química - UNESP - CP 355 - 14 801-970 - Araraquara - SP

Recebido em 2/12/96; aceito em 2/6/97

**GLASSES COATED WITH TRANSPARENT THIN LAYERS OF SnO<sub>2</sub>.** SnO<sub>2</sub> thin layers, prepared from aqueous colloidal suspensions by the sol-gel process, have been dip-coated on commercial borosilicate glasses. The effect of the conditions of deposition on the optical and structural characteristics of the thin layers was analysed by UV-Vis spectroscopy, x-ray reflectometry and electron scanning microscopy. Layers prepared with withdrawal speed in between 0.1 and 10cm/min show thickness smaller than 90nm, roughness of the order of 2nm and transmittance higher than 80%, resulting in good optical quality samples. The roughness increases from 2 to 11nm as the withdrawal speed increases from 10 to 80cm/min, what seems to be associated to the enlargement of the layers thickness (> 90nm). The measurements of mass loss, done after etching with fluoridric acid show that the coated samples are more corrosion resistant than the uncoated borosilicate glass.

**Keywords:** SnO<sub>2</sub> thin layers; corrosion resistant; coated borosilicate glass.

## INTRODUÇÃO

Vidros tradicionais recobertos com camadas delgadas (< 1000nm) transparentes de SnO<sub>2</sub> apresentam maior resistência mecânica à fratura e ao desgaste abrasivo e químico. Este comportamento é explorado comercialmente na fabricação de garrafas e embalagens descartáveis mais baratas e mais leves (paredes com espessura reduzida), e com resistência à fratura equivalente às tradicionais<sup>1</sup>. Outra aplicação destas camadas delgadas é em utensílios de vidro empregados em restaurantes e no transporte e condicionamento de alimentos, que geralmente são submetidos a condições extremas de desgaste abrasivo e químico. Além disto, peças de vidro de elevado valor decorativo, por apresentar brilho iridescente, são fabricadas com depósitos superficiais de SnO<sub>2</sub> com espessura da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível (400 a 1000nm)<sup>2</sup>.

Por outro lado, o dióxido de estanho é praticamente insolúvel em pH entre 1 e 14, o que permite prever um aumento na resistência ao ataque hidrolítico dos vidros a base de borossilicato e soda cáustica recobertos com SnO<sub>2</sub>. Este tipo de ataque é frequente nos vidros destinados a embalagem de soluções ou suspensões farmacêuticas, limitando o período de validade destes produtos. Tradicionalmente, a resistência hidrolítica dos vidros de soda cáustica é promovida pelo tratamento de desalcalinização superficial efetuado em presença de SO<sub>2</sub> a aproximadamente 600°C<sup>3</sup>.

As camadas delgadas de SnO<sub>2</sub> são, usualmente, depositadas pela nebulização de solução aquosa de SnCl<sub>4</sub> sobre a superfície do vidro aquecido entre 500 e 600°C<sup>1,2</sup>. Neste processo ocorre formação de vapores extremamente tóxicos e corrosivos (Cl<sub>2</sub>, HCl), exigindo instalações especiais para tratamento de rejeitos gasosos para evitar danos ao meio ambiente e à saúde. Este tipo de problema tem sido contornado, em parte, pela utilização de compostos organoclorados a base de estanho, que por sua vez são classificados como cancerígenos<sup>2</sup>.

Uma rota alternativa para a deposição de camadas delgadas é o emprego do processo de *dip-coating*, onde o vidro é emergido de uma suspensão coloidal a uma velocidade controlada. Durante o movimento de emersão a suspensão é arrastada com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na

taxa de secagem, o que leva à formação de uma camada delgada constituída pelas partículas coloidais. Este método permite obter depósitos sobre substratos de grandes dimensões e de geometria complexa, com bom controle da espessura. Além disto, os equipamentos empregados são de simples manuseio e operam em condições próximas à ambiente<sup>4</sup>.

O objetivo deste trabalho é obter informações sobre os parâmetros experimentais que permitem controlar as características estruturais das camadas delgadas de SnO<sub>2</sub> depositadas por *dip-coating* sobre vidros de borossilicato. A parte final do trabalho demonstra a eficiência das camadas delgadas de SnO<sub>2</sub> na proteção contra o desgaste por dissolução hidrolítica dos vidros.

## EXPERIMENTAL

As camadas delgadas foram depositadas sobre lâminas de vidro comercial (Corning) de borossilicato (2cm de largura por 4cm de comprimento) por *dip-coating* empregando-se suspensões coloidais aquosas de SnO<sub>2</sub>. As condições de preparação destas suspensões a partir do processo sol-gel, bem como suas características físico-químicas e estruturais foram descritas em publicações anteriores<sup>5-7</sup>. Visando estabelecer as condições de formação de depósitos homogêneos e com espessura controlada, as camadas delgadas foram preparadas com diferentes velocidades ( $0,1 \leq v \leq 90$ cm/min) e números ( $1 \leq n \leq 30$ ) de emersões, usando-se suspensões coloidais com concentração de SnO<sub>2</sub> e de íons cloreto de 1,3mol/L e 10<sup>-5</sup>mol/L, respectivamente. As amostras foram tratadas a 400°C por 2h.

A espessura, rugosidade e densidade aparente dos depósitos foram determinadas a partir das curvas de reflexão especular de raios x. Empregou-se uma câmara de reflexão especular acoplada ao difratômetro de pó convencional (Siemens, D5000). Para a aquisição dos dados foi utilizada fenda primária e no feixe refletido, de 2 e 0,6mm, respectivamente, e abertura do anteparo sobre a superfície da amostra de 0,01mm. O feixe refletido foi monocromatizado por filtro de Ni (CuK<sub>α</sub>,  $\lambda=1,5418\text{Å}$ ). Para cada amostra o alinhamento da superfície do depósito foi efetuado por rotação do porta-amostras em  $\theta - 2\theta$ , entre 0,1 e 6° ( $2\theta$ ) e ajuste da geometria de modo a obter o máximo de reflexão. Os parâmetros estruturais das amostras foram calculados usando-se o programa REFSIM, que ajusta a equação de refletividade<sup>8</sup> às curvas experimentais, pelo método de mínimos quadrados.

A qualidade óptica das amostras foi avaliada a partir de medidas de transmitância na região do UV-Vis, usando-se um espectrofotômetro HP8451 Diode Array.

O efeito do recobrimento com SnO<sub>2</sub> no aumento da resistência ao ataque químico foi avaliado a partir de medidas de perda de massa em função do tempo de imersão das amostras em 200mL de uma solução aquosa de ácido fluorídrico (2mol/L, pH<1). A superfície das amostras submetidas ao ataque químico foi observada por microscopia eletrônica de varredura empregando-se um equipamento Jeol JSM - T 330A.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### i) Características estruturais

As curvas de transmitância na região do visível e ultra-violeta próximo das amostras preparadas com 10 e 30 emersões, obtidas a partir da diferença entre os espectros do substrato com e sem depósito, são apresentadas na figura 1. A transparência superior a 80% observada na região do visível ilustra a boa qualidade óptica das amostras. Na realidade, é impossível distinguir a olho nu uma lâmina de vidro com e sem recobrimento, o que evidencia a homogeneidade e a uniformidade da camada de SnO<sub>2</sub> sobre toda a extensão do substrato. A forte absorção observada na região do ultra-violeta próximo ( $\lambda < 340\text{nm}$ ) é típica da transição interbanda (valência-condução) em semi-condutores de banda larga<sup>9</sup>. No caso dos vidros de borossilicato a borda de absorção localiza-se em torno de 300nm, de modo que o recobrimento com as camadas delgadas de SnO<sub>2</sub> praticamente não altera a transmitância do substrato na região do visível.

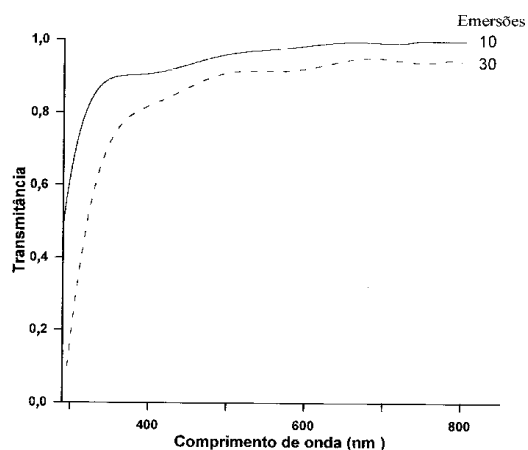


Figura 1. Transmitância na região do UV-Vis das camadas delgadas de SnO<sub>2</sub> preparadas com dez e trinta emersões.

O efeito do número e da velocidade de emersão nas características estruturais das camadas delgadas pode ser avaliado a partir das curvas de reflexão especular de raios x apresentadas nas figuras 2 e 3, respectivamente. A reflectividade é máxima (total) a baixo ângulo, e diminui de cinco ordens de grandeza acima de um valor angular crítico ( $\theta_c$ ). Este valor permite calcular a densidade aparente ( $\rho$ ) da camada delgada empregando-se a relação<sup>8</sup>:

$$\theta_c = \sqrt{C\rho} \quad (1)$$

onde C é uma constante que depende da natureza dos compostos e de parâmetros instrumentais. Os valores de densidade aparente calculados para as amostras preparadas em diferentes condições situam-se em torno de  $3,6 \pm 0,1\text{g/cm}^3$ . Este valor é muito inferior à densidade teórica do SnO<sub>2</sub> ( $7,0\text{g/cm}^3$ ), indicando que as camadas delgadas devem conter um grande volume de poros.

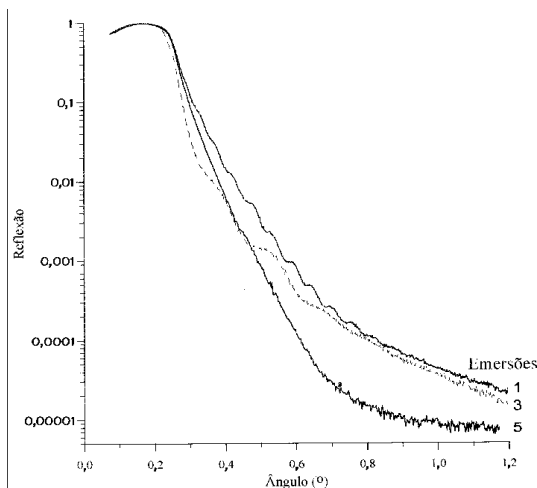


Figura 2. Curvas de reflexão especular de raio x das camadas delgadas de SnO<sub>2</sub> preparadas com uma, três e cinco emersões.

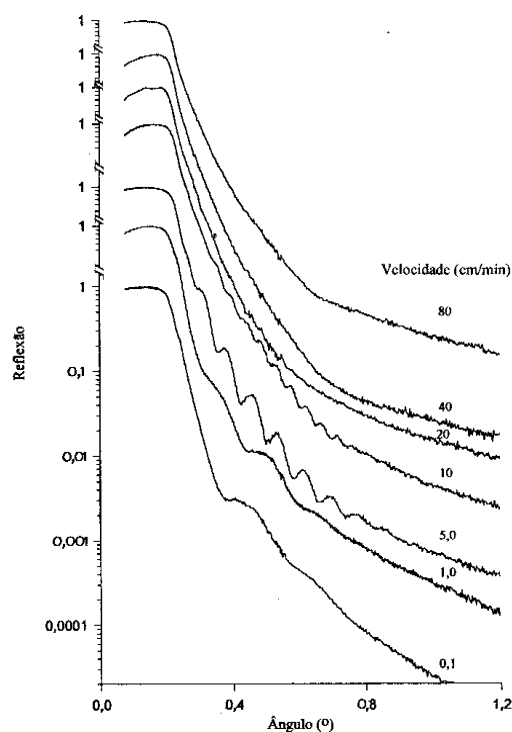


Figura 3. Evolução das curvas de reflexão especular de raios x com a velocidade de emersão usada na preparação das camadas delgadas de SnO<sub>2</sub>.

Acima do ângulo crítico observa-se claramente a presença de franjas de interferência, características da espessura regular da camada delgada. A diminuição gradual da amplitude das franjas com o aumento do ângulo de reflexão é indicativo da rugosidade da superfície da camada delgada. Além disto, é interessante notar que as amostras preparadas com cinco ou mais emersões e com velocidade elevada ( $v > 10\text{cm/min}$ ) não apresentam franjas de interferência. Este comportamento indica que nestas condições de preparação as camadas delgadas não são homogêneas, podendo apresentar falhas de deposição, regiões de desprendimento do substrato e variações consideráveis de espessura.

A tabela 1 agrupa os valores calculados para a espessura e rugosidade da superfície do depósito e da interface entre a camada delgada e o vidro de borossilicato das amostras prepara-

das em diferentes condições. Conforme previsto pelos modelos clássicos de deposição por emersão<sup>4</sup>, o aumento do arraste viscoso com a velocidade de emersão favorece o aumento da espessura do filme. Deste modo, é possível controlar facilmente a espessura da camada depositada ajustando-se o número ou a velocidade de emersão. É interessante observar que a rugosidade da camada depositada praticamente não varia com as condições de deposição. Entretanto, a rugosidade da interface substrato-depósito aumenta continuamente quando a velocidade de emersão cresce de 10 para 80cm/min; o mesmo comportamento é observado com o aumento do número de deposições. Isto sugere que a compatibilidade entre o depósito e o substrato diminua com a espessura da camada del-

**Tabela 1.** Influência das condições de preparação na espessura e rugosidade das camadas delgadas.

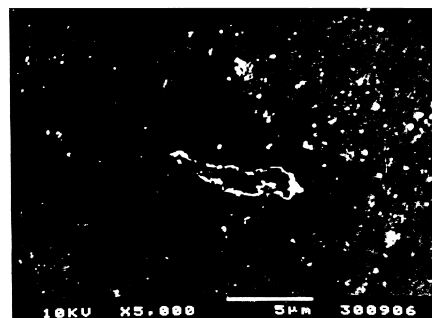
Número de emersão	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	
		Superfície das camadas delgadas	Interface substrato-depósito
1	20	0,8	2,0
3	53	1,9	2,0
5	-	2,2	9,5
Velocidade (cm/min)			
0,1	21	1,0	1,6
1,0	29	1,0	1,6
5,0	53	1,9	1,5
10,0	90	1,7	1,5
20,0	-	1,9	3,4
40,0	-	1,9	8,3
80,0	-	1,9	11,5

gada.

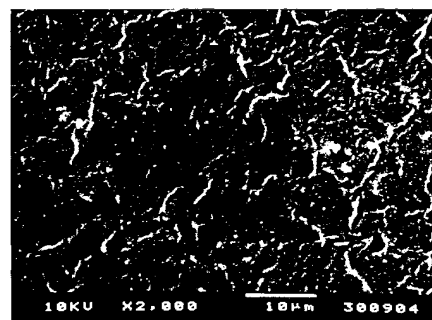
As figuras 4a e 4b mostram as microfotografias da superfície das camadas delgadas preparadas com 3 e 10 emersões, respectivamente. Não foi possível observar contrastes associados aos aspectos topográficos na maioria da superfície das amostras preparadas com número e velocidades de emersões inferiores a 5 e 10cm/min, respectivamente. Falhas de deposição semelhantes à observada na figura 4a são raras nas amostras preparadas nestas condições. Ao contrário, as nervuras e protuberâncias verificadas na fotomicrografia da figura 4b estão presentes em toda a superfície das amostras preparadas com número e velocidades de emersão superiores a 5 e 10cm/min, respectivamente. Esse tipo de defeito só é observado após o tratamento térmico a 400°C, e sua formação pode estar associada às tensões resultantes da diferença de coeficiente de expansão térmica entre o substrato e a camada delgada. Obviamente, este fenômeno torna-se mais importante a medida que a espessura da camada delgada aumenta, podendo inclusive causar o desprendimento do depósito.

## ii) Resistência ao ataque por ácido

O desempenho das camadas delgadas de SnO<sub>2</sub> como barreiras protetoras contra o ataque químico dos vidros de borossilicato pode ser avaliado a partir dos resultados de perda de massa em função do tempo de exposição à solução de ácido fluorídrico, mostrados na figura 5. Os resultados ilustram o efeito do aumento do número de emersões, de 0 para 5, na dissolução do vidro. A comparação entre as curvas do vidro com e sem depósito superficial (número de emersão = zero) mostra claramente uma diminuição significativa na taxa de dissolução das amostras recobertas. Além disto, a perda de massa diminui com a espessura da camada delgada, atingindo um mínimo para as amostras preparadas

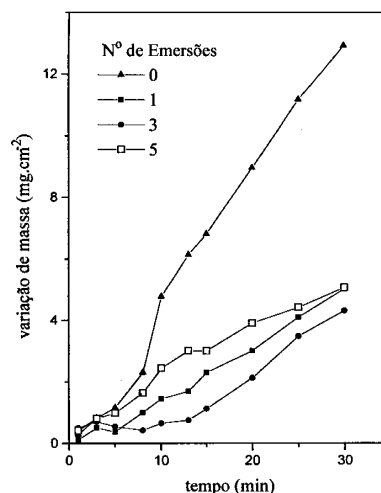


(a)



(b)

**Figura 4.** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície da camada delgada preparada com 3 (a) e 10 (b) emersões.



**Figura 5.** Curvas de variação de massa normalizada pela área da amostra em função do tempo de ataque pela solução aquosa de ácido fluorídrico.

com 3 emersões.

As fotomicrografias apresentadas nas figuras 6a e 6b revelam, respectivamente, o aspecto da superfície do vidro de borossilicato comercial e da amostra recoberta com SnO<sub>2</sub>, ambas submetidas a 25min de ataque por ácido fluorídrico. O ataque do vidro comercial causa a formação de partículas e poros em toda a extensão da superfície. Apesar do mecanismo de ataque por ácido fluorídrico não ser conhecido com precisão, a presença destas partículas é, geralmente, atribuída à dissolução do hidróxido de silício e reprecipitação de fluoretos<sup>3</sup>. Estas partículas são observadas em menor quantidade nas amostras recobertas com SnO<sub>2</sub>, encontrando-se quase sempre agrupadas ao redor de certas cavidades. O conjunto formado por pequenas partículas agrupadas em torno de uma cratera central assemelha-se à mor-

fologia resultante de um processo de erupção. Estas observações indicam que a solução de ácido fluorídrico penetra pelos poros da camada delgada resultando na dissolução e reprecipitação de pequenas partículas na interface. Como consequência, o depósi-

to perde a aderência, o que resulta no desprendimento de pequenas porções da camada delgada.

## CONCLUSÕES

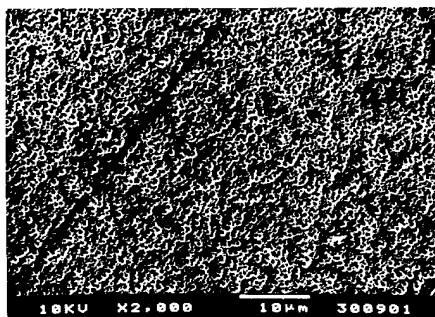
- Camadas delgadas transparentes de  $\text{SnO}_2$  podem ser facilmente depositadas sobre vidros a partir da emersão do substrato em suspensões coloidais aquosas.
- A espessura dos depósitos aumenta de 21 para 90nm quando a velocidade de emersão cresce de 0,1 para 10cm/min. O emprego de velocidades de emersão superiores a 10cm/min resulta em depósitos com elevado nível de rugosidade.
- Os vidros recobertos com camadas delgadas de  $\text{SnO}_2$  apresentam maior resistência ao ataque por ácido fluorídrico.

## AGRADECIMENTOS

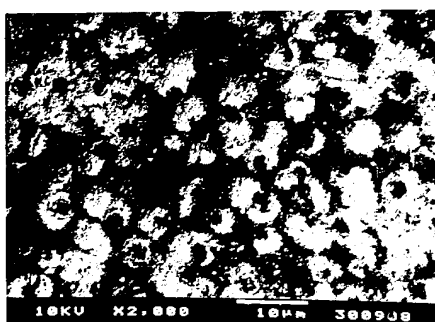
Trabalho executado com auxílio financeiro da FAPESP e bolsa de incentivo à pesquisa do CNPq.

## REFERÊNCIAS

1. Davis, M. W.; Smay, G. L.; Wasyluk, J. S.; *Am. Ceram. Bull.* **1987**, *66*, 1627.
2. Blunden, S. J.; Cusak, P. A.; Hill, R.; "The Industrial Uses of Tin Chemicals"; Royal Society of Chemistry 1985, London, Chap. 9.
3. Fosse, K. L., *Verre* **1996**, *2*, 11.
4. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; "Sol-Gel Science", Academic Press 1990, San Diego, Cap. 8.
5. Hiratsuka, R. S.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *121*, 365.
6. Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Jolivet, J. P.; Tronc, E.; *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *170*, 21.
7. Briois, V.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Brito, G. E. S.; *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *191*, 17.
8. Brower, D. T.; Revay, R. E.; Huang, T. C.; *Powder Diffraction* **1996**, *11*, 114.
9. Geoffroy, C.; Campet, G.; Menil, F.; Portier, J.; Salardenne, J.; Coutourier, G.; *Active & Passive Elec. Comp.* **1991**, *14*, 111.



(a)



(b)

**Figura 6.** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras submetidas a 25min de ataque por ácido fluorídrico: a) vidro de borossilicato comercial, b) vidro de borossilicato recoberto com  $\text{SnO}_2$ .