

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Edmilton  
Gusken E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 15/03/01

ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Estudo de preformas de sílica germânia VAD para  
fibras ópticas por FRX e EXEFS**

Autor : **Edmilton Gusken**  
Orientador: **Carlos K. Suzuki**

27/01

**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE



UNIDADE PE  
N.º CHAMADA:  
T/ UNICAMP  
9.972  
V. \_\_\_\_\_ Ex. \_\_\_\_\_  
TOMBO BC/ 46204  
PROC. 16.392/01  
C  D   
PREÇO R\$ 11,00  
DATA 25/10/01  
N.º CPD \_\_\_\_\_

CM00160470-6

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEMA - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Estudo de preformas de sílica germânia VAD para  
fibras ópticas por FRX e EXEFS**

**Autor : Edmilton Gusken**

**Orientador: Carlos K. Suzuki**

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2001

S.P. - Brasil

20012.8094

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G972e Gusken, Edmilton  
Estudo de preformas de sílica germânia VAD para  
fibras ópticas por FRX e EXEFS / Edmilton Gusken. --  
Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Carlos K. Suzuki.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fibras óticas. 2. Fluorescência de raio X. 3. Efeito  
Auger. 4. Vapor - Deposição. I. Suzuki, Carlos K. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. III. Título.

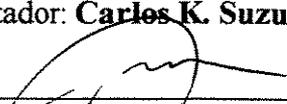
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEMA - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

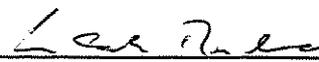
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Estudo de preformas de sílica germânia VAD para  
fibras ópticas por FRX e EXEFS**

Autor : **Edmilton Gusken**

Orientador: **Carlos K. Suzuki**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, Presidente**  
**Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Luiz Carlos Barboza**  
**Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Francisco Smolka**  
**X-Tal fibras ópticas**

Campinas, 15 de Março de 2001

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**  
**SEÇÃO CIRCULANTE**

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho aos meus pais.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Carlos K. Suzuki pela orientação de meu trabalho.

Ao Dr. Raul Cuevas pelas discussões, críticas, sugestões e principalmente pela amizade.

Aos mestres Daniela Y. Ogata e Edson H. Sekiya e ao Dr. Delson Torikai pelas discussões sobre o processo de deposição VAD

Aos meus amigos do Laboratório Ciclo Integrado de Quartzos (LIQC), Alberto Shimahara, Carlos Q. Hiramatsu, Cláudio R. Silveira, Delson Torikai, Daniela Y. Ogata, Edson H. Sekiya, Eduardo Ono, Masahiro Tomiyama, Raquel Argonz, Raul F. Cuevas, Rita Jacon, Rone C. Morales, Paulo H. Godoy e Wanderley Mendes pelos momentos agradáveis e pela ajuda nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Momotaro Imaizumi, pelo incentivo durante todo o mestrado e pela grande amizade.

Aos meus amigos que cativei durante minha vida.

Aos meus tios que me acolheram na cidade de Campinas e pelo incentivo.

Aos meus pais, a minha irmã, a minha tia e a minha querida vó Fumiko Nishihara, por tudo.

À Fapesp pelo suporte financeiro.

## Epigrafe

*Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas*

(“Tu deviens responsable pour toujours de ce que tu as apprivoisé”)

O Pequeno Príncipe.

(“Lê Petit Prince”)

Antoine de Saint-Exupéry

## Sumário

Dedicatória .....	iii
Agradecimentos.....	iv
Epigrafe .....	v
Sumário .....	vi
Lista de figuras .....	viii
Lista de tabelas .....	xi
Nomenclatura .....	xii
Resumo.....	xiii
Abstract .....	xiv
1. Introdução.....	1
2. Fundamentos .....	3
2.1. Métodos de fabricação de preformas para fibras ópticas por deposição na fase vapor.....	3
2.2. Processo VAD – “Vapor-phase axial deposition” .....	6
2.2.1. Maçaricos VAD.....	7
2.2.2. Dopagem com GeO <sub>2</sub> .....	7
2.2.3. Processos de desidratação (“dehydration”) e consolidação.....	8
2.3. Técnicas de caracterização por espectroscopia de fluorescência de raios-X .....	10
2.3.1. Fluorescência de raios-X.....	10
2.3.2. Método da curva de calibração.....	10
2.3.3. Método dos parâmetros fundamentais - “Fundamental Parameter” .....	11
2.4. Análise da estrutura fina.....	16
2.4.1. Absorção de raios-X.....	16
2.4.2. Estrutura fina por emissão de raios-X estendidos - EXEFS.....	20

3. Materiais e métodos .....	22
3.1. Preparação de preformas de sílica-germânia VAD .....	22
3.1. Metodologia de preparação de amostras para as medidas de FRX .....	24
3.1.1. Procedimento para obtenção da amostra fatiada da preforma porosa .....	25
3.1.2. Procedimento de usinagem da preforma porosa .....	25
3.1.3. Procedimento para obtenção da amostra fatiada de preformas consolidadas .....	28
3.2. Instrumentos utilizados .....	29
3.2.1. Espectrômetro de fluorescência de raios-X RIX 3100 .....	29
3.3. Seleção de amostras .....	35
3.3.1. Amostras para análise de perfil por fluorescência de raios-X .....	35
4. Resultados e discussões .....	38
4.1. Efeito das condições de preparação das amostras na intensidade dos raios-X fluorescentes .....	38
4.2. Comparação das técnicas de preparação de amostras .....	44
4.3. Análise do processo VAD por FRX .....	49
4.4. Estudo da estrutura sílica-germânia por EXEFS .....	54
4.4.1. Procedimento de análise para os espectros de EXEFS. ....	61
4.4.2. Análise de amostras de sílica VAD .....	66
5. Conclusões .....	69
6. Sugestões .....	71
7. Referências .....	72

## Lista de figuras

Figura 1. Esquema simplificado do processo MCVD.....	4
Figura 2. Esquema simplificado do processo OVD de deposição. ....	5
Figura 3. (a) Maçarico VAD de 4 vias. (b) esquema de disposição dos gases[25].....	7
Figura 4. Diagrama esquemático do sistema de “dehydration” e consolidação [34].....	9
Figura 5. Ilustração do efeito matriz para o elemento A e B, concentração x intensidade normalizada [35]. ....	11
Figura 6. Emissão primária e secundária dos raios-X fluorescentes[43]. ....	13
Figura 7. Coeficiente de absorção do silício (vermelho) e do germânio (preto).....	14
Figura 8. Espectro de XAS [45]. ....	17
Figura 9. Esquema experimental da linha de EXAFS (X-10C) do National Synchrotron Light Source (NSLS) [47].....	18
Figura 10. Modelo teórico proposto por Kawai para emissão da radiação Auger [17]. ....	21
Figura 11. Esquema da montagem experimental do processo VAD.....	23
Figura 12. Câmara de deposição VAD em funcionamento no LIQC. ....	23
Figura 13. Diagrama de preparação de amostras. ....	24
Figura 14. Representação esquemática da preparação da amostra fatiada.....	25
Figura 15. Representação esquemática do sistema de usinagem da preforma porosa e foto da montagem experimental. ....	26
Figura 16. Prensa hidráulica utilizada na preparação de amostras em pó.....	27

Figura 17. Preparação de amostras usando a prensa hidráulica: (a) anel (b) prato suporte e papel filtro.....	27
Figura 18. Amostras vítreas seccionadas. ....	28
Figura 19. Espectrômetro de fluorescência de raios-X. ....	29
Figura 20. Porta amostra do equipamento RIX-3100. ....	29
Figura 21. Desenho esquemático da óptica utilizada nas medidas por FRX, do equipamento RIX3100. ....	30
Figura 22. Diagrama do procedimento adotado para as medidas de FRX. ....	33
Figura 23. Posição do maçarico, medidas de ângulo e distância. ....	37
Figura 24. Amostra aderida ao prato suporte. ....	38
Figura 25. Medidas das intensidades do Si-K $\alpha$ e Ge-K $\alpha$ . ....	40
Figura 26. Curva de calibração para abertura de 1mm do diafragma do espectrômetro.....	41
Figura 27. Análise da concentração de GeO <sub>2</sub> em uma mesma preforma porosa de sílica utilizando-se dois diferentes procedimentos de preparação de amostra. ....	44
Figura 28. Densidade da preforma porosa em função da posição radial[14]. ....	45
Figura 29. Perfil de concentração de GeO <sub>2</sub> na amostra porosa. ....	47
Figura 30. Perfil de concentração de GeO <sub>2</sub> na amostra vítrea. ....	47
Figura 31. Efeito da desidratação no perfil de concentração de GeO <sub>2</sub> [6], (a) amostra preparada pela técnica de usinagem; (b) amostra vítrea cortada em fatia (“bolacha”). ....	48
Figura 32. Efeito da relação H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> na concentração do GeO <sub>2</sub> . ....	49
Figura 33. Influencia do fluxo de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> e temperatura. ....	50
Figura 34. Mecanismo de formação de partículas de germânia [59]. ....	51
Figura 35. Efeito da distância alvo-maçarico. ....	52
Figura 36. Formação do perfil de concentração variando a relação H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> [58]. ....	53
Figura 37. Espectro de EXEFS obtido por fluorescência de raios-X da linha Si-K $\alpha$ de uma preforma vítrea de SiO <sub>2</sub> :GeO <sub>2</sub> [60]. ....	55
Figura 38. Espectro KLL-RAE do Si (a) em um vidro de SiO <sub>2</sub> e (b) em uma preforma vítrea SiO <sub>2</sub> :GeO <sub>2</sub> . ....	56

Figura 39. Correlação entre a energia das estruturas XANES e $1/R^2$ no espectro da borda de absorção do Si-K na Figura 38 (a) para amostra de SiO <sub>2</sub> . [60].	58
Figura 40. Espectro EXEFS de amostras de sílica-germânia com diferentes concentrações de GeO <sub>2</sub> .	59
Figura 41. Espectro EXEFS obtido do quartzo no espectrômetro de raios-X.	61
Figura 42. Espectro do quartzo na qual foi extraída a linha de base.	62
Figura 43. Ajuste de um polinômio de grau 4 para separar a componente oscilação.	63
Figura 44. Componente oscilação $\chi(k)$ pelo vetor de onda do elétron ejetado ( $k$ ).	64
Figura 45. Função de distribuição radial para o quartzo.	65
Figura 46. Comparação do espectro de RDF da sílica vítrea e o quartzo.	66

## Lista de tabelas

Tabela 1. Notações utilizadas nas equações dos parâmetros fundamentais.....	15
Tabela 2. Condições experimentais de análise por FRX.....	31
Tabela 3. Condições experimentais de análise por EXEFS. ....	32
Tabela 4. Intensidades K- $\alpha$ dos elementos encontrados através da análise qualitativa, utilizando-se as aberturas de diafragma de 10mm $\varnothing$ e 3mm $\varnothing$ .....	34
Tabela 5. Efeito H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> na deposição do GeO <sub>2</sub> . ....	35
Tabela 6. Efeito do fluxo de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .....	36
Tabela 7. Efeito da distância (maçarico-alvo) na deposição. ....	36
Tabela 8. Abreviações utilizadas na seleção de amostra.....	37
Tabela 9. Medidas de concentração de GeO <sub>2</sub> .....	43
Tabela 10. Valores das distâncias interatômicas correlacionadas com as energia dos picos do espectro EXEFS, utilizando a regra de Natoli [60].....	57
Tabela 11. Posicionamento dos perfiz da absorção no espectro de EXEFS para diversos valores de concentração de GeO <sub>2</sub> em sílica. ....	60
Tabela 12. Resultados obtidos para as amostra de SiO <sub>2</sub> :GeO <sub>2</sub> em termos da distância interatômica. ....	67

## **Nomenclatura**

CVD	Deposição química na fase de vapor (Chemical vapor-phase deposition)
EXAFS	Estrutura fina pela absorção de raios-X estendidos (“Extended X-ray absorption fine structure”)
EXEFS	Estrutura fina por emissão de raios-X estendidos (“Extended X-ray emission fine structure”)
FP	Parâmetros Fundamentais (Fundamental Parameter)
FRX	Fluorescência de raios-X. (ou XRF – X-ray fluorescence)
RAE	Efeito Auger Radiativo (Radiative Auger Effect)
RDF	Função de distribuição radial (Radial Distribution Function)
SR	Radiação Síncrotron (Synchrotron Radiation)
VAD	Deposição axial na fase de vapor (Vapor-phase axial deposition)
XANES	Espectrometria de raios-X perto da borda de absorção (X-ray absorption near edge spectrometry)
XAS	Espectrometria de absorção de raios-X (X-ray absorption spectrometry)

## Resumo

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi utilizada para o estudo do perfil de concentração do germânio em preformas de sílica-germânia para fibras ópticas, fabricadas pela tecnologia de deposição axial na fase vapor (“VAD – vapor-phase axial deposition”). Atuando em conjunto com o grupo de processamento VAD do Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo, FEM/UNICAMP, conseguiu-se estender este estudo ao nível de entendimento da influencia dos parâmetros das diversas etapas de processamento da preforma (deposição, desidratação, e consolidação) na concentração do  $\text{GeO}_2$ .

Um trabalho fundamental da metodologia de análise por FRX envolvendo modernos métodos computacionais (por exemplo, método “Fundamental Parameter”) e métodos especiais de preparação de amostras propiciaram resultados de grande confiabilidade e precisão nas medidas realizadas.

A técnica de FRX foi também aplicada para estudar o efeito Auger radiativa no espectro característico de fluorescência de raios-X. Esta técnica denominada EXEFS (“Extended X-ray Emission Fine Structure”), mede o espectro K-LL da raia do silício, sendo similar à técnica de EXAFS (“Extended X-ray Absorption Fine Structure”). Assim sendo, utilizou-se neste trabalho a técnica de EXEFS para a análise estrutural da sílica-germânia, obtendo-se informações sobre as distâncias interatômicas do silício com o primeiro vizinho (Si-O), e o segundo (Si-Si ou Si-Ge), e também sobre o numero de coordenação. Os resultados mostram a forte influencia da concentração de  $\text{GeO}_2$  na estrutura da sílica-germânia fabricadas pelo processo VAD.

Palavras chaves: Fluorescência de raios-X, efeito auger radiativa, EXEFS, sílica-germânia, preforma para fibras ópticas, método VAD.

## **Abstract**

An X-ray fluorescence spectrometry (XRF) characterization was conducted to study the germanium concentration profile in silica-germania optical fiber preform prepared by vapor-phase axial deposition (VAD) technique. By working in an interface collaboration with the VAD fabrication group of LIQC – Laboratory of Integrated Quartz Cycle, FEM/UNICAMP, it was possible to extend the present research to the level of understanding the various processing parameters (soot deposition, dehydration, and consolidation) with the concentration of GeO<sub>2</sub>.

Fundamental steps in terms of XRF methodology of analysis have been developed in order to achieve a high precision and repetitiveness of measurements. Modern computational methods, such as the “Fundamental Parameter”, and special sample preparation methods have been conducted.

The XRF technique has also been applied to study the radiative Auger effect of the characteristic X-ray fluorescence spectra by using the new technique of EXEFS (Extended X-ray Emission Fine Structure analysis). In the present study, the EXEFS was measured on the K-LL spectra of silicon to analyse the structure of silica-germania. Atomic level informations, such as the distance of the first neighbor of silicon (Si-O), and the second neighbor (Si-Si or Si-Ge), and also the coordination number were obtained. The result reveals a strong influence of GeO<sub>2</sub> concentration in the silica-germania structure prepared by VAD technology.

Key words: X-ray fluorescence, radiative Auger effect, EXEFS, silica-germania, optical fiber perform, VAD method.

## 1. Introdução

Após duas décadas desde a primeira instalação de fibras ópticas, o incrível e crescente fluxo de informações e a necessidade por processos de transmissão mais eficientes, rápidos e econômicos tem impulsionado o desenvolvimento de novas propriedades de fibras ópticas e a um menor custo [1].

Dentre as diversas tecnologias para fabricação de preformas para fibras ópticas, a técnica por deposição axial na fase vapor (VAD) é apontada por Sarkar [2] como uma das tecnologias que mais cresce no cenário internacional. Além de ser um método que permite a produção contínua da fibra [3] vem apresentando uma perspectiva de custo - benefício bastante atraente para produção em larga escala.

A tecnologia VAD esta sendo implantada no Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo (LIQC), UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, tratando-se da primeira iniciativa no país [4][5].

Em conjunto com o desenvolvimento do processo, diversas técnicas de caracterização estão sendo aplicadas para estudar as propriedades das preformas VAD produzidas pelo LIQC, para a correlação com os inúmeros parâmetros de processamento. As principais técnicas são: espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) [14], espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS)[6], espalhamento de raios-X à ultra-baixo ângulo (VSAXS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) [8], espectroscopia infra-vermelho (IV) e análise térmica diferencial (DTA) [9].

Neste trabalho será dada ênfase à aplicação da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). Algumas das vantagens em se utilizar a técnica FRX para medir a

concentração de  $\text{GeO}_2$  da preforma são: (i) método bastante rápido; (ii) análise não destrutiva; (iii) alta precisão e repetibilidade [10][11]. Através da técnica de FRX foram realizadas medidas na direção radial da preforma, obtendo-se o perfil de concentração de  $\text{GeO}_2$  [14]. A dopagem com  $\text{GeO}_2$  tem a finalidade de formar um perfil radial de índice de refração no núcleo da fibra óptica, sendo responsável pelo confinamento e correção do caminho óptico da luz [12]. Como existe uma relação entre a concentração de  $\text{GeO}_2$  e o índice de refração [13], através do perfil de concentração de  $\text{GeO}_2$  na preforma pode se estimar o perfil de índice de refração sem a necessidade de fazer o puxamento da preforma em fibra. O processo VAD, pode ser dividido basicamente em três etapas: i) deposição; ii) desidratação e iii) consolidação da preforma. Durante a consolidação, geralmente não se observa uma mudança na concentração de  $\text{GeO}_2$  [14], por outro lado, a desidratação, além da redução de hidroxilas, pode remover o germânio e impurezas metálicas dependendo das condições em que é realizado [15]. O desenvolvimento de uma metodologia de preparação de amostras, permite a análise da concentração de  $\text{GeO}_2$  de uma mesma preforma nas diversas etapas do processo VAD [16]. Assim a técnica de FRX também pode ser aplicada para avaliar os efeitos do tratamento térmico na remoção de germânio e impurezas.

Uma outra aplicação da técnica de FRX neste trabalho foi à utilização não convencional desta técnica na análise de estrutura fina, através do efeito Auger radiativo. Esta técnica conhecida como EXEFS (extended X-ray emission fine structure), foi introduzida por Kawai et al. [17], mostrando que existem similaridades entre o espectro de EXEFS obtido em um espectro de fluorescência de raios-X e o espectro de EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) obtido utilizando a radiação síncrotron (SR). Informações estruturais da sílica vítrea VAD em termos de vizinhos mais próximos Si-O, Si-Si (Si-Ge), foram obtidas para diversos valores de concentração de  $\text{GeO}_2$ .

## 2. Fundamentos

### 2.1. Métodos de fabricação de preformas para fibras ópticas por deposição na fase vapor

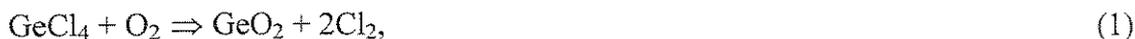
A técnica de deposição na fase vapor (“vapor-phase deposition”) foi introduzida por Hyde na década de 30 [16]. Com esta técnica ele produziu finas partículas de sílica vítrea de alta pureza a uma temperatura relativamente baixa utilizando um maçarico de oxigênio e hidrogênio produzindo a reação de hidrólise e oxidação na chama através da reação do  $\text{SiCl}_4$  formando  $\text{SiO}_2$ .

Em 1936, Nordberg [16] desenvolveu o processo de dopagem da sílica com  $\text{TiO}_2$ . Utilizou o  $\text{TiO}_2$  com o intuito de dar ao núcleo da fibra um coeficiente de dilatação tão pequeno quanto a da sílica. A desvantagem da dopagem com  $\text{TiO}_2$  é a formação do íon  $\text{Ti}^{3+}$  que causa uma forte atenuação a luz próximo da região da luz visível e do infravermelho [16].

Atualmente, utiliza-se o  $\text{GeO}_2$  como material dopante, para aumentar o índice de refração. As dificuldades da dopagem com  $\text{GeO}_2$  é a necessidade de um apropriado controle da temperatura e da pressão de vapor, entre outros, pois estes parâmetros influenciam na concentração de  $\text{GeO}_2$  e no perfil de concentração de  $\text{GeO}_2$ .

Atualmente existem cinco processos de deposição na fase de vapor para produção de fibras ópticas [16][18][19], sendo eles o Modified Chemical Vapor Depositon (MCVD), Plasma Chemical Vapor Deposition (PCVD), Plasma-enhanced Modified Chemical Vapor Deposition (PMCVD), Outside Vapor Deposition (OVD) e Vapor-phase Axial Deposition (VAD).

As reações de oxidação que ocorrem no processo MCVD, PCVD e PMCVD são descritas pelas reações:



As reações de hidrólise e oxidação que ocorrem nos processos OVD e VAD são descritas pelas expressões:



Nos processos MCVD, PCVD, PMCVD, os haletos metálicos são arrastados pelo gás  $\text{O}_2$  para o interior de um tubo giratório de sílica vítrea. O gás no interior do tubo é aquecido por um sistema que pode ser constituído por tochas externas ao tubo, uma fonte de micro-ondas ou plasma. O sistema de aquecimento favorece a reação dos haletos, formando finas partículas de  $\text{SiO}_2$ , devido à reação dos haletos metálicos com o oxigênio, que são depositados nas paredes do tubo de sílica.

As vantagens deste processo são: controle apropriado do índice de refração, dificilmente ocorrendo contaminação por impurezas, entretanto, estes processos produzem uma fibra relativamente curta, com o comprimento máximo em torno de 20 a 50 km (após o puxamento), pois este processo não comporta um tubo de sílica muito comprido ou muito largo, no qual é difícil de controlar a pressão interna [19], o esquema do processo MCVD esta na Figura 1.

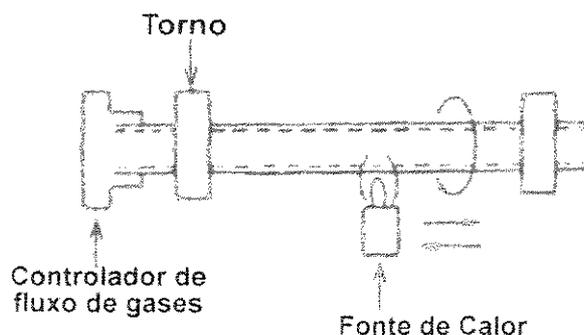


Figura 1. Esquema simplificado do processo MCVD.

O processo OVD foi desenvolvido pela Corning Glass. Neste processo os haletos metálicos são arrastados pelo gás  $O_2$  e inseridos juntamente com o gás combustível  $H_2$  em uma tocha em direção a uma haste rotativa, onde são depositadas as finas partículas do “soot”. As vantagens estão em produzir uma fibra de 50 a 100 km, e cada estágio do processo pode ser trabalhado separadamente (deposição, desidratação e consolidação). A desvantagem deste processo está na limitação da haste utilizada [19], ver Figura 2.

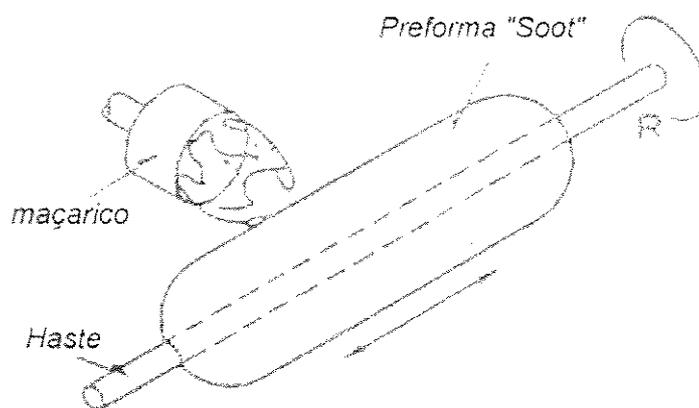


Figura 2. Esquema simplificado do processo OVD de deposição.

Por sua vez, o processo VAD é o único método que permite a fabricação de uma preforma (“soot”) “sem fim”, ou seja, não há um tamanho máximo de crescimento da preforma “soot”[16].

“Soot”, cujo significado é *fuligem*, é o termo designado ao material constituído de finas partículas de sílica amorfa e que forma a preforma porosa que, depois de consolidada, se transforma numa preforma transparente, pronta para o puxamento da fibra. Pode-se dizer então que a técnica VAD combina a técnica OVD com uma técnica de deposição axial.

## 2.2. Processo VAD – “Vapor-phase axial deposition”

.O processo VAD é atualmente considerado o processo mais avançado de deposição de preforma para fibras ópticas [4], e especialmente para fibras mono-modo, que operam com comprimentos de onda em  $\lambda = 1,35$  e  $1,55 \mu\text{m}$ . Neste processo, os haletos metálicos são lançados na tocha de hidrogênio/oxigênio, sofrendo uma reação de hidrólise e oxidação, formando finas partículas que são depositadas em um alvo giratório (o alvo deve se movimentar de forma a manter uma distância constante com o maçarico), formando a preforma porosa. Após a deposição, a preforma porosa é submetida ao tratamento termoquímico de desidratação, e tratamento térmico de consolidação [20].

O controle do processo da deposição do “soot” é bastante complexo e envolve o controle preciso do fluxo de gases, dos dopantes, da temperatura de deposição, o controle da distância e do ângulo de inclinação entre o “soot” e o maçarico, a velocidade de rotação e de translação do alvo entre outros parâmetros [16][21][22].

### 2.2.1. Maçaricos VAD

O maçarico tem a função de sintetizar as finas partículas de sílica vítrea, bem como de adicionar o material dopante ( $\text{GeO}_2$ ) no “soot” [23][24]. O maçarico é formado por tubos concêntricos de sílica vítrea dispostos com grande precisão, que transportam o hidrogênio, oxigênio e os haletos metálicos separadamente. A Figura 3 mostra a configuração de um maçarico VAD de 4 vias.

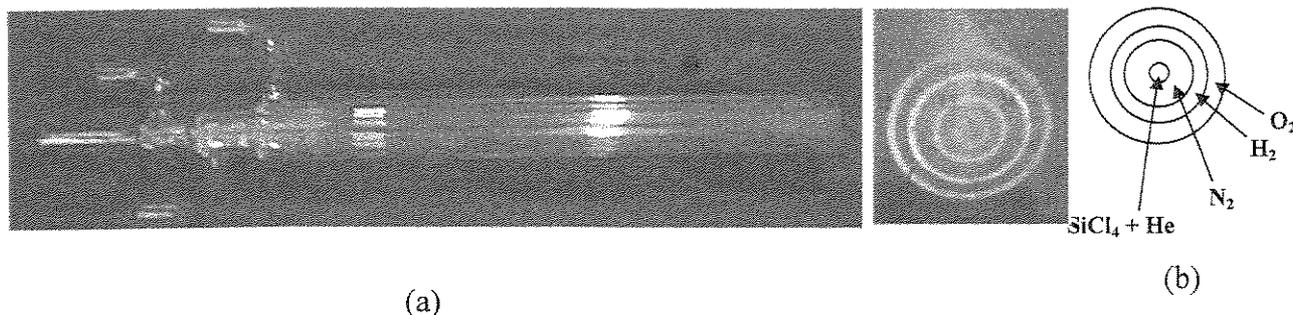


Figura 3. (a) Maçarico VAD de 4 vias. (b) esquema de disposição dos gases[25].

Os dopantes podem ser inseridos através do mesmo maçarico, com os haletos metálicos na chama de hidrogênio/oxigênio, depositados no “soot” poroso. A concentração de  $\text{GeO}_2$  está diretamente relacionada com o fluxo de gases ( $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ , oxigênio e hidrogênio), e com a temperatura de deposição, onde estão sendo depositados [24]. O perfil da dopagem pode ser alterado pelo tipo de maçarico a ser utilizado, e pelo ângulo de inclinação do maçarico em relação ao alvo [25].

### 2.2.2. Dopagem com $\text{GeO}_2$

A concentração de dopante influencia na viscosidade do material e também no índice de refração [26]. A dopagem com  $\text{GeO}_2$  tem a finalidade de formar um perfil de índice de refração, no núcleo da fibra óptica, para a correção do caminho óptico da luz [27] [28] [29].

Resultados experimentais mostram que a temperatura do substrato tem forte influência na deposição de  $\text{GeO}_2$  [30]. Sudo observou que as temperaturas deposição abaixo de  $400^\circ\text{C}$

apresentam deposição de GeO<sub>2</sub> na forma cristalina, e para temperaturas de deposição acima de 500°C, apresentavam deposição de GeO<sub>2</sub> na forma não-cristalina. Observou-se também um aumento da concentração de GeO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura do substrato. O controle da temperatura de deposição torna-se difícil, pois ela é consequência da alteração de outros parâmetros, tais como o fluxo de gases e a distância do maçarico ao alvo, e também pode variar de acordo com o gás de arraste ("carrier gas") do GeCl<sub>4</sub> e do SiCl<sub>4</sub>.

### 2.2.3. Processos de desidratação ("dehydration") e consolidação

O "soot", que é constituído de finas partículas de sílica vítrea (com dimensões de 2000 Å - 5000 Å) é dopado com GeO<sub>2</sub>. A seguir, o "soot" é submetido ao processo de desidratação ("dehydration"), que consiste num processo termoquímico para eliminar as hidroxilas (radical OH) e as moléculas de água, que causam atenuação no feixe que é transmitido na fibra. Após a desidratação a preforma é submetida a um processo térmico, com atmosfera controlada para transformá-la em uma preforma transparente [31] e totalmente livre de bolhas. A temperatura usual de consolidação é de 1400°C, e mantida em uma atmosfera de gás inerte, que pode ser o hélio, facilitando a eliminação de bolhas. O esquema do forno de consolidação é apresentado na Figura 4.

Um dos problemas encontrados no "soot" é a existência de moléculas de água e íons OH (hidroxilas) em sua estrutura. As moléculas de água e as hidroxilas são geradas no processo de hidrólise dos haletos e absorvidos pelo "soot".

As hidroxilas possuem picos de absorção em 0,19, 1,27 e 1,39 µm que atenuam o feixe transmitido na faixa de comprimentos de onda utilizada em comunicações ópticas. O processo de desidratação ("dehydration"), pode trabalhar simultaneamente com o processo de consolidação [20][15]. O processo de desidratação consiste em reduzir a concentração de OH e moléculas de H<sub>2</sub>O através das seguintes reações:



O  $\text{SOCl}_2$  é conduzido a mufla do forno elétrico ( $T=700-1500^\circ\text{C}$ ) usando um gás de arraste, por exemplo, o hélio. A reação com os íons OH presentes no soot reduz a concentração de OH abaixo de 0,5 p.p.m. Alterando-se o tempo de desidratação e a temperatura de tratamento pode-se chegar a 0,05 p.p.m. de OH [32]. Este processo tem a vantagem de diminuir a concentração de OH que é altamente prejudicial na transmissividade da fibra óptica, e pode resultar em moléculas de  $\text{Cl}_2$  na estrutura do material [33], porem, em pequenas quantidades não apresentam efeitos danosos de absorbância na faixa de transmissão da luz.

Por outro lado, a desidratação pode mudar o índice de refração, o excesso de cloro favorece a reação com o germânio, formando o  $\text{GeCl}_4$ , que pode ser difundido facilmente, mudando o perfil do índice de refração da amostra [15] [34].

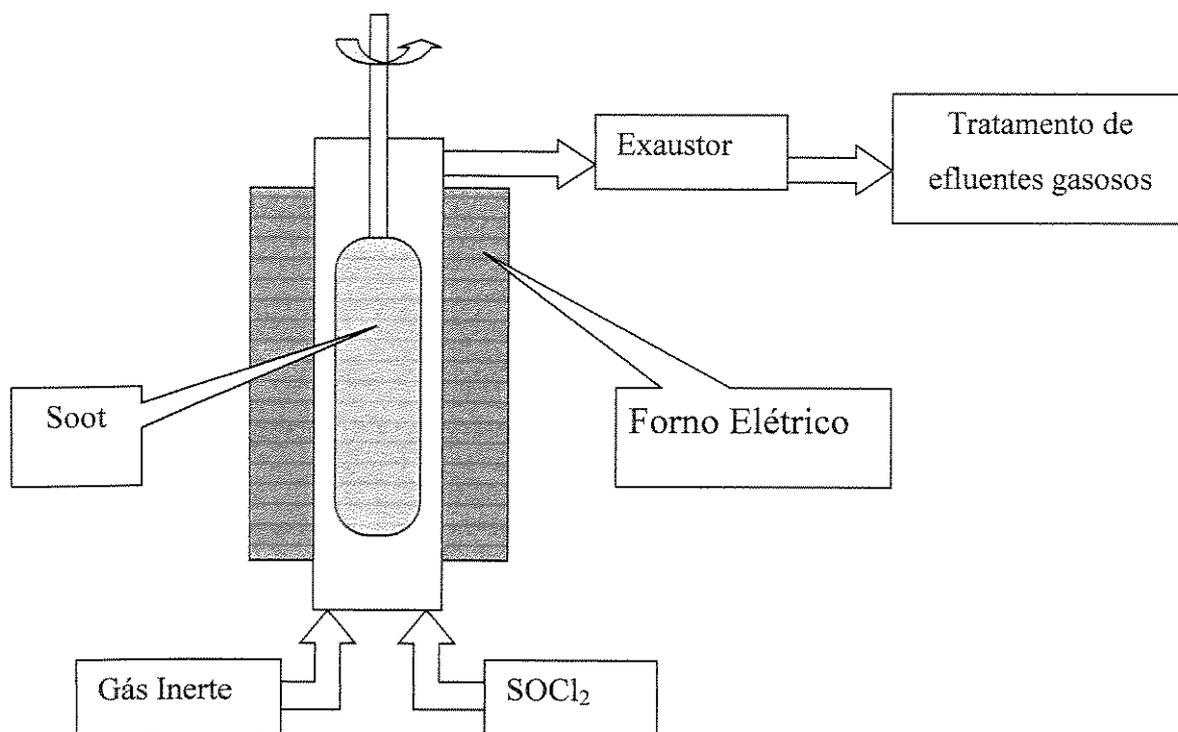


Figura 4. Diagrama esquemático do sistema de “dehydration” e consolidação [34].

## **2.3. Técnicas de caracterização por espectroscopia de fluorescência de raios-X**

### **2.3.1. Fluorescência de raios-X**

Quando uma amostra é bombardeada por um feixe de raios-X ou de elétrons, ocorre à interação do fóton (de raios-X) ou do elétron com um átomo da amostra, podendo deslocar (arrancar) o elétron das camadas internas, deixando o átomo em um estado de alta excitação. No processo de transição de um elétron de uma camada mais externa para ocupar esta posição, há a emissão de radiação cujo comprimento de onda é corresponde a diferença dos níveis de energia das camadas eletrônicas envolvidas no processo de transição, do elemento em questão [36][37]

A energia da radiação ou comprimento de onda emitido é característico de cada elemento, e por este motivo, o elemento é identificado utilizando as linhas espectrais  $K\alpha$ ,  $K\beta$  e  $L\alpha$ .

### **2.3.2. Método da curva de calibração**

Este método é largamente utilizado para auxiliar na quantificação de elementos por espectrometria de fluorescência de raios-X. O método da curva de calibração segue o princípio da proporcionalidade entre a intensidade da radiação fluorescente ( $K\alpha$  ou  $L\alpha$ ) e a concentração [35], em outras palavras, quanto maior a concentração do elemento a ser analisado, maior a sua intensidade medida.

Entretanto, a intensidade de raios-X fluorescentes de alguns elementos quando misturadas em uma determinada matrizes, apresentam o chamado “efeito matriz”, que causa uma intensificação (“enhacement”) ou uma diminuição (“absorção”) da intensidade medida. A Figura 5 representa a intensidade normalizada pela concentração de dois elementos denominados de “A” e “B”. Observa-se que a curva de calibração não é linear, para o exemplo na Figura 5, parte da radiação característica do elemento B é absorvido pelo elemento A, tendo como consequência a diminuição de sua intensidade em favor de uma intensificação da intensidade do elemento A.

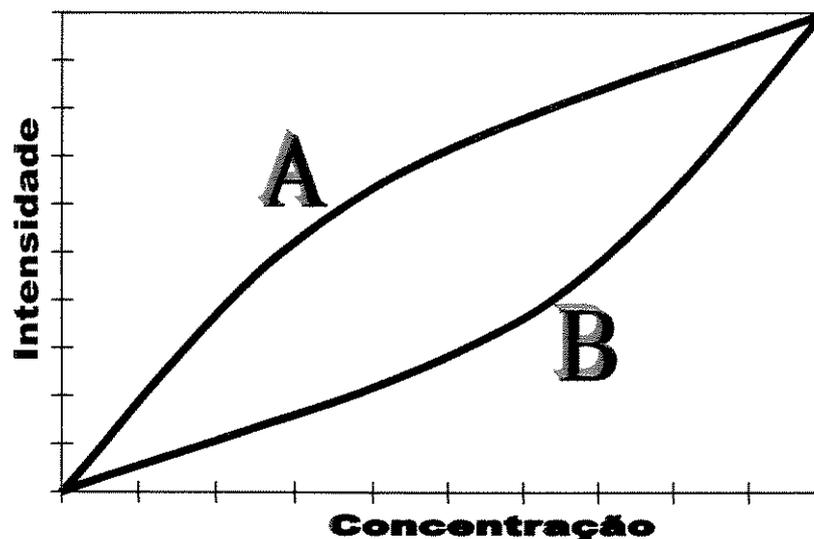


Figura 5. Ilustração do efeito matriz para o elemento A e B, concentração x intensidade normalizada [35].

Para se estudar o efeito matriz, é necessário conhecer os coeficientes de absorção dos elementos da matriz e as suas linhas características. Desta forma é possível saber se haverá o efeito matriz na amostra e corrigi-las quando necessárias.

### 2.3.3. Método dos parâmetros fundamentais - “Fundamental Parameter”

A fluorescência de raios-X (XRF) inicialmente foi utilizada através de métodos empíricos ou semi-empíricos como forma de quantificação, ou seja, determinar a concentração de cada elemento em uma matriz, efetuando correções de efeito matriz quando necessário. Estes métodos relacionavam a intensidade de radiação fluorescente com a concentração do elemento exigindo processos laboriosos e demorados e a necessidade de utilizar uma grande quantidade de amostras padrão.

O formalismo inicial, correlacionando à radiação fluorescente emitida por uma amostra com concentração conhecida, utilizando diversos parâmetros físicos, emissão e absorção de radiação, foi introduzida por Sherman [38]. Este formalismo foi conhecido como “Fundamental Parameter” (Parâmetros Fundamentais) ou simplesmente FP.

Uma grande contribuição para os parâmetros fundamentais veio com “Shiraiwa e Fujino” [39], “Gilfrich e Birks” [40], “Criss e Birks” [41] que demonstraram que a equação proposta por Sherman era resultado da excitação primária e secundária. Os estudo de Criss e Birks demonstraram que a excitação secundária pode contribuir com cerca de 30% da radiação fluorescente de um elemento.

Devido à elevada dificuldade de se calcular a constante  $g_i$ , Criss e Birks introduziram a constante  $R_i$  que relaciona a intensidade teórica calculada (intensidade primária e secundária) com a intensidade experimental, que depende da geometria do sistema, óptica do equipamento, eficiência de refração do cristal analisador e eficiência de contagem do detector, que é definido como:

$$R_i = \frac{I_{Teorico}}{I_{Experimental}} \quad (7)$$

Com o intuito de utilizar o parâmetros fundamentais para análise de amostras de concentrações desconhecidas, “Kohno, Murata e Kataoka” em 1988 introduziram o conceito de “Sensitivity Library” (Biblioteca de Sensitividade) [42], onde a biblioteca de sensibilidade contém a sensibilidade instrumental ( $R_i$ ).

Equação proposta para o FP [43]:

$$I_{Pi} = \frac{K(\lambda_i)}{\sin \psi_2} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_e^i} \frac{Q_i(\lambda)}{X} I_o(\lambda) d\lambda, \quad (8)$$

$$I_{Si} = \frac{K(\lambda_i)}{2 \cdot \sin \psi_2} \sum_j \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_e^j} \frac{Q_j(\lambda) \cdot Q_i(\lambda_j)}{X} I_o(\lambda) \cdot Y \cdot d\lambda, \quad (9)$$

$$Q_i(\lambda) = \tau_i(\lambda) W_i \left( 1 - \frac{1}{J_i} \right) \omega_i R_p^i, \quad (10)$$

$$X = \frac{\mu(\lambda)}{\sin(\psi_1)} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin(\psi_2)}, \quad (11)$$

$$Y = \frac{\sin(\psi_1)}{\varpi(\lambda)} \ln \left( 1 + \frac{\varpi(\lambda)}{\varpi(\lambda_j) \sin(\psi_1)} \right) + \frac{\sin(\psi_2)}{\varpi(\lambda_i)} \ln \left( 1 + \frac{\varpi(\lambda_i)}{\varpi(\lambda_j) \sin(\psi_2)} \right). \quad (12)$$

Nos parâmetros fundamentais a matriz de absorção e a fluorescência secundária entram explicitamente no cálculo da composição que é calculada iterativamente, na Tabela 1 é apresentada a notação utilizada nas equações do FP. Na Figura 6 é apresentada a emissão primária e secundária, onde a emissão primária é resultado da excitação por uma fonte primária, que pode ser por exemplo o tubo de raios-X. A emissão secundária é resultado de uma excitação de uma fonte secundária, ou seja, um outro elemento co-existente na matriz.

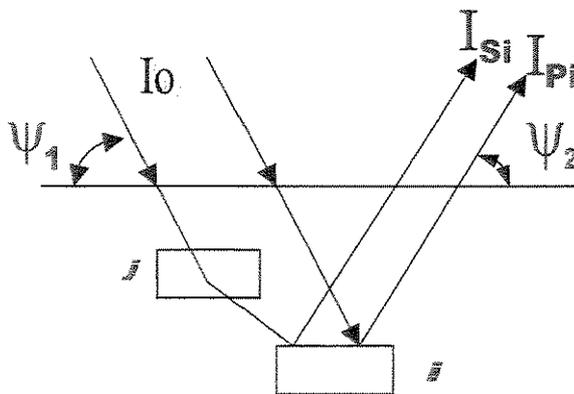


Figura 6. Emissão primária e secundária dos raios-X fluorescentes[43].

Na Figura 7 é apresentado o coeficiente de absorção do silício e do germânio, o traço vertical a 1,257 Å corresponde a emissão K $\alpha$  do germânio e o traço vertical à 7,126 Å a emissão K $\alpha$  do silício. Verifica-se que o elemento Si não influi fortemente na intensidade do Ge- K $\alpha$ , entretanto, o elemento Ge apresenta uma forte absorção para emissão do Si- K $\alpha$ .

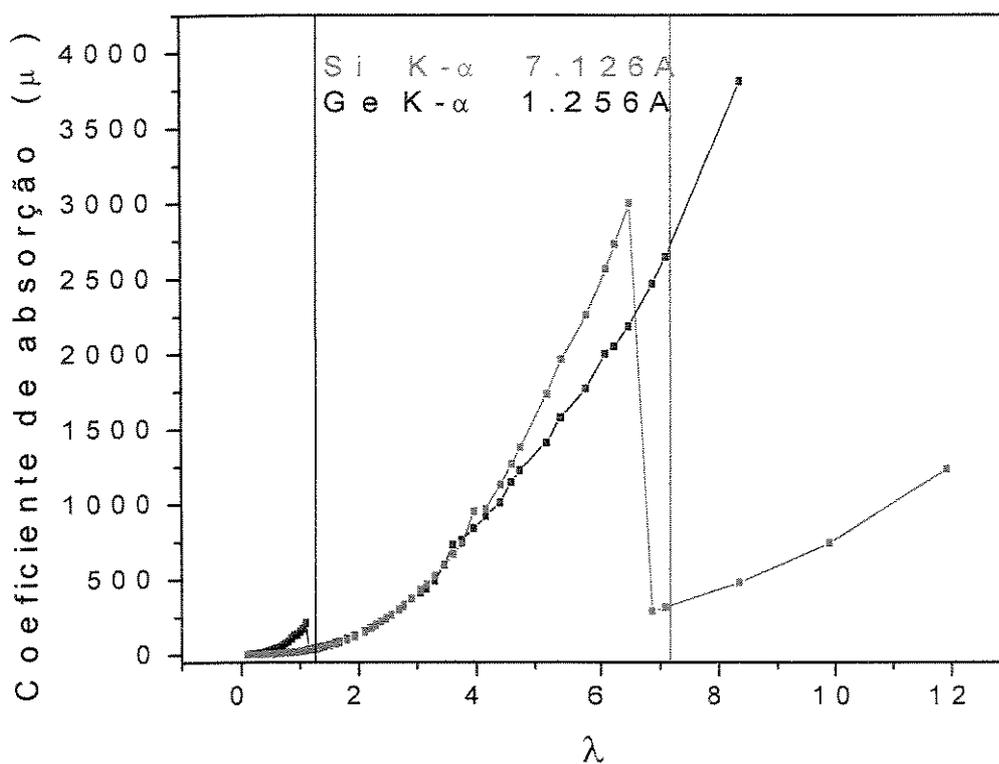


Figura 7. Coeficiente de absorção do silício (vermelho) e do germânio (preto).

Tabela 1. Notações utilizadas nas equações dos parâmetros fundamentais.

Composição Química	Concentração (% wt)	$C_i$
	Elemento Co-existente (% wt)	$C_j$
Constantes Físicas	Massa de absorção	$\mu(\lambda)$
	Foto absorção	$\tau(\lambda)$
	Campo fluorescente	$\omega_i$
	“Jump ratio”	$J_i$
	Probabilidade de transição	$R_p^i$
	Comprimento de onda Fluorescente e Borda de absorção	$\lambda_i$ $\lambda_e^i$
Fator Instrumental	Radiação Branca	$I_o(\lambda)$
	Angulo de incidência e emissão.	$\psi_1$ $\psi_2$
	Sensitividade instrumental Ou Fator Instrumental	$K(\lambda_i)$ ou $R_i$

## **2.4. Análise da estrutura fina**

### **2.4.1. Absorção de raios-X**

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) ou estudo da estrutura fina pela absorção de raios-X (XAFS), é uma das principais ferramentas para investigar a estrutura local em materiais amorfos e cristalinos. Esta técnica baseia-se na absorção dos raios-X incidentes em uma amostra, de modo que, quando a energia da radiação incidente coincide com a energia “binding” de uma das camadas eletrônicas do átomo, ocorre um súbito aumento no coeficiente de absorção que é definido como a borda de absorção do elemento [44]. Após a borda de absorção, observa-se modulações do coeficiente de absorção, que é devido ao átomo absorvedor emitir um fotoelétron que pode ser retroespalhado pelos átomos vizinhos, acarretando uma interferência entre a onda emitida e a onda retroespalhada, produzindo a modulação observada no coeficiente de absorção.

A estrutura fina da borda de absorção pode ser dividida em duas regiões [44][45]: estrutura fina pela absorção de raios-X estendidos (EXAFS) e estrutura na proximidade da borda de absorção dos raios-X (XANES). A região EXAFS corresponde a uma larga faixa de energias que se estende desde a borda de absorção até a região de altas energias e proporcionando informações sobre o comprimento das ligações atômicas e o número de coordenação [46]. Por sua vez, a região XANES refere-se a vizinhança mais próxima da borda de absorção onde a estrutura fina está associada com as transições nas camadas internas dos átomos. Da análise do espectro de absorção nesta região obtém-se informação do estado de oxidação, da geometria e da natureza da ligação de átomo com seus ligantes.

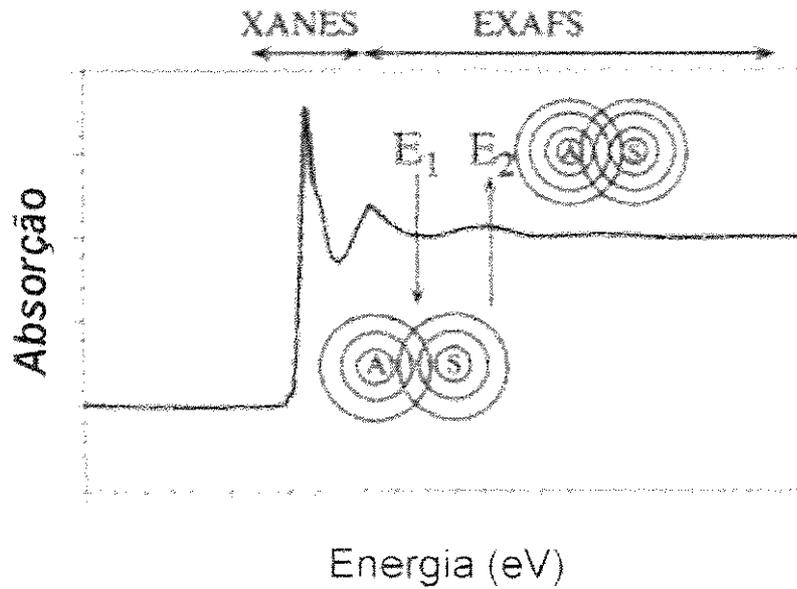


Figura 8. Espectro de XAS [45].

Para medir as intensidades  $I_0$  (incidentes na amostra) e  $I_x$  (transmitidas) são utilizados dois detetores (“ion chamber”) que registram a quantidade de fótons incidentes na amostra e a quantidade de fótons que atravessam a amostra. Para calcular o coeficiente de absorção, é utilizada a seguinte equação:

**Amostra**

$I_0$

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}, \quad (13)$$

sendo que:

$I_0$ , representa a intensidade de raios-X incidentes;

$I_x$ , representa a intensidade de raios-X transmitidos;

$X$ , representa a espessura da amostra;

$\mu$ , representa o coeficiente de absorção.

Em geral, as medidas de XAS são efetuadas em laboratórios de luz síncrotron, devido à alta brilhância ( $\text{photons} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{mrad}^{-2} \cdot (0,1\% \text{ bandwidth})^{-1}$ ) do feixe de raios-X, e ao elevado paralelismo do feixe, entre outras vantagens. A montagem representativa de uma linha experimental de XAS é apresentada na Figura 9. A radiação síncrotron passa por um conjunto de fendas e chega a um sistema de monocromadores e espelhos, que tem a função de selecionar o comprimento de onda a ser utilizado, ou seja, a faixa de energia que será incidido na amostras.

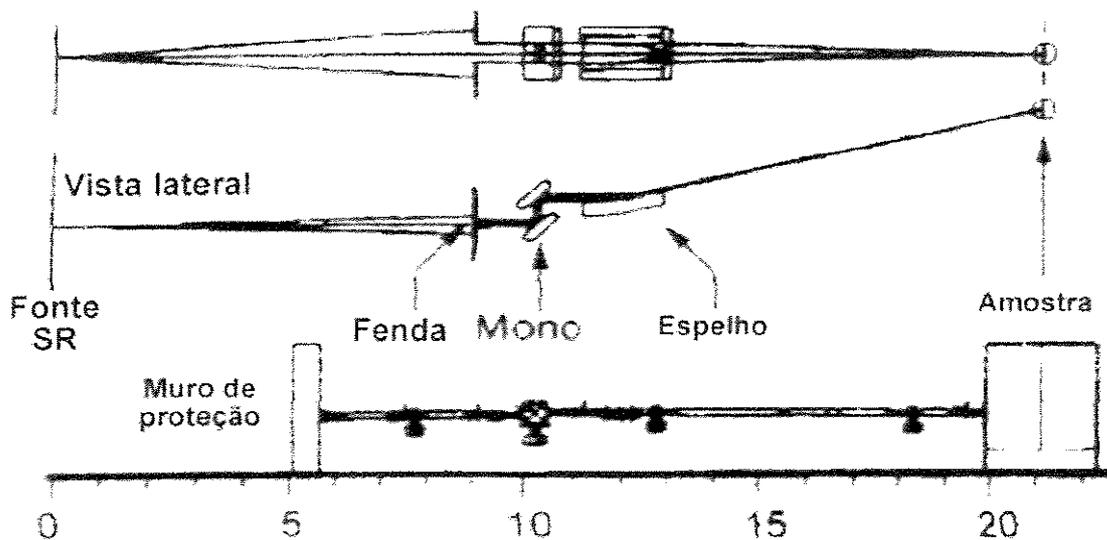


Figura 9. Esquema experimental da linha de EXAFS (X-10C) do National Synchrotron Light Source (NSLS) [47].

Usualmente em EXAFS, é feita uma conversão de escala de energia (eV) em vetor de onda ou momento de injeção de elétron ( $k$ ). Para converter a energia em eV para o espaço  $k$ , utiliza-se à expressão:

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - E_0)}}{\hbar}, \quad (14)$$

sendo:

$\hbar$ , a constante de Plank dividido por  $2\pi$ ;

m, a massa do elétron;

E, a energia em eV;

$E_0$ , a energia de ligação do fotoelétron (“binding”).

A componente de oscilação experimental é obtida através da equação:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}, \quad (15)$$

onde:

$\mu(k)$ , é o coeficiente de absorção experimental;

$\mu_0(k)$ , é o coeficiente de absorção de um átomo isolado.

Entretanto, a componente “oscilação”  $\chi(k)$  do espectro EXAFS, é descrita teoricamente pela equação:

$$\chi(k) = \sum_s \frac{N_s F_s(k)}{k R_{AS}^2} \cdot \exp\left(-2R_{AS}/\lambda(k)\right) \cdot \exp(-2k^2 \sigma_{AS}^2) \sin(2kR_{AS} + \phi_{AS}(k)), \quad (16)$$

onde:

$N_s$  é o numero de átomos na distancia  $R_{AS}$ ,

$R_{AS}$  é a distância,

$F_s(k)$  é a amplitude de retroespalhamento do “s”ssimo átomo,

$\sigma$  é o parâmetro de desordem térmica e estática,

$\lambda$  é a trajetória do elétron.

### 2.4.2. Estrutura fina por emissão de raios-X estendidos - EXEFS

Usualmente para medir o espectro de absorção dos elementos leves ( $Z \leq 22$ ), precisa-se de um feixe de raios-X mole obtido com radiação síncrotron em ultra-alto vácuo [48]. Entretanto, recentemente foram observadas estruturas similares ao espectro XANES e EXAFS no espectro de fluorescência de raios-X característicos de elementos [49][50][51]. Kawai et al [17] observou que as intensas linhas  $K\alpha$  do espectro característico são acompanhadas por linhas fracas originadas pelo efeito Auger radiativo (RAE), e que o perfil das linhas são muito parecidas com as emitidas pelo espectro de absorção “1s” de raios-X. A Figura 10 apresenta o modelo teórico proposto para emissão RAE.

Analisando-se elementos leves como o Na, Mg, Al e Si, Kawai [52] e Hayaswhi [53] encontraram similaridade entre o espectro K-LL da emissão Auger radiativa e o espectro de absorção de raios-X na borda K e verificou-se que espectros parecidos ao XANES e EXAFS são observados no espectro da fluorescência de raios-X (XRF).

Por sua vez, Hayashi et. al [53], mostraram que no espectro característico de FRX é possível observar oscilações similares as observadas no espectro EXAFS aplicando a transformada de Fourier às linhas RAE do espectro característico do Al. Destas similaridades, conclui-se que o espectro de emissão Auger no espectro característico da fluorescência de raios-X fornece informações sobre a estrutura local na região de EXAFS e XANES e foi proposta a abreviação EXEFS (estrutura fina por emissão de raios-X estendidos) devido a que este método faz uso do efeito Auger radiativo [48][52].

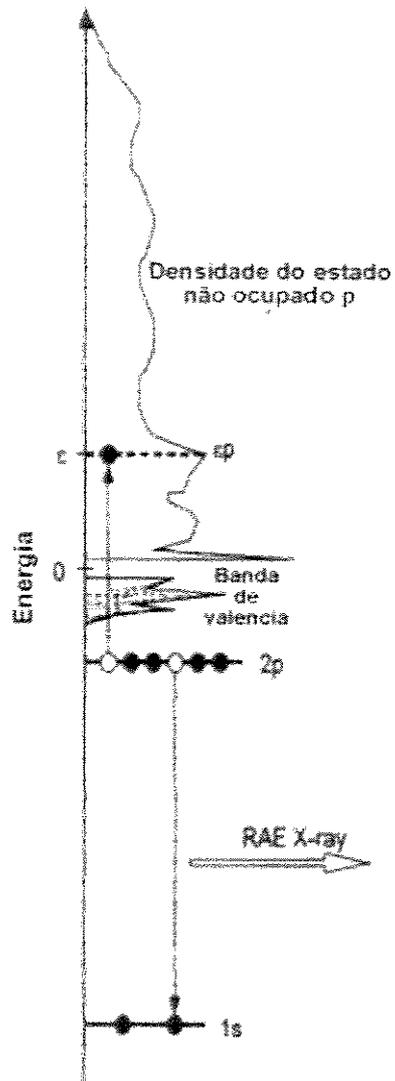


Figura 10. Modelo teórico proposto por Kawai para emissão da radiação Auger [17].

### **3. Materiais e métodos**

Este trabalho foi desenvolvido dentro de um projeto de pesquisa global com o envolvimento de diversos sub-projetos inter-relacionados e intergrados com a participação de um elevado número de pesquisadores. O processo VAD foi dividido basicamente nas etapas de deposição, desidratação e consolidação. Para cada etapa foram estabelecidos os principais parâmetros que afetam nas propriedades da preforma, sendo caracterizado por várias técnicas, como ilustra o diagrama da Figura 13. Neste contexto, este trabalho se insere com ênfase na caracterização das preformas de sílica-germânia utilizando a técnica de FRX.

#### **3.1. Preparação de preformas de sílica-germânia VAD**

As preformas de sílica-germânia foram depositadas em uma câmara de deposição, sendo ilustrado esquematicamente na Figura 11, e uma fotografia da câmara, mostrado na Figura 12.

Foram preparadas várias preformas porosas, com intuito de compreender a influencia dos principais parâmetros de deposição na caracterização da preforma. Neste trabalho, utilizou-se preformas depositadas em diversas condições com o intuito de estudar a influencia dos parâmetros de deposição nas características da preforma. Para o estudo de caracterização usando a técnica de FRX, foram selecionadas algumas preformas mais representativas em termos de parâmetros de fabricação entre um elevado numero de preformas. Dependendo do estudo a ser desenvolvido, as preformas foram desidratadas e consolidadas. Novamente houve uma interface

com o processo de fabricação, utilizando-se as preformas pelo grupo responsável pelo desenvolvimento desta etapa do processo VAD.

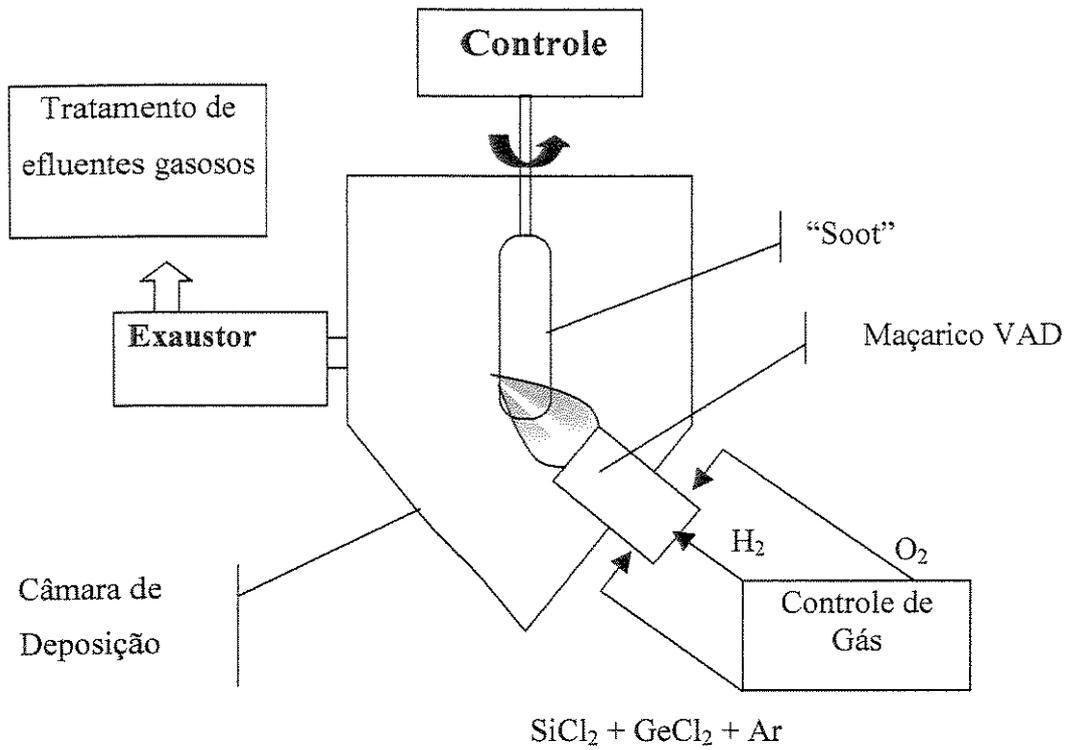


Figura 11. Esquema da montagem experimental do processo VAD.

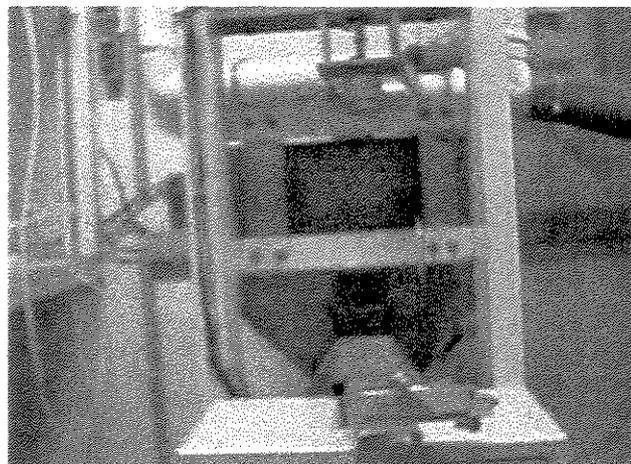


Figura 12. Câmara de deposição VAD em funcionamento no LIQC.

### 3.1. Metodologia de preparação de amostras para as medidas de FRX

É bastante conhecido que a metodologia de preparação de amostras é de importância fundamental para a obtenção de resultados confiáveis na análise química quantitativa. Na Figura 13 é apresentado um diagrama simplificado da metodologia de análise aplicado as amostras do processo VAD. As amostras para análise de FRX foram preparadas seguindo dois procedimentos como foi apresentado na Figura 13: (i) usinagem da preforma porosa, (ii) amostra fatiada em secções perpendiculares ao eixo da preforma (porosa e vítrea).

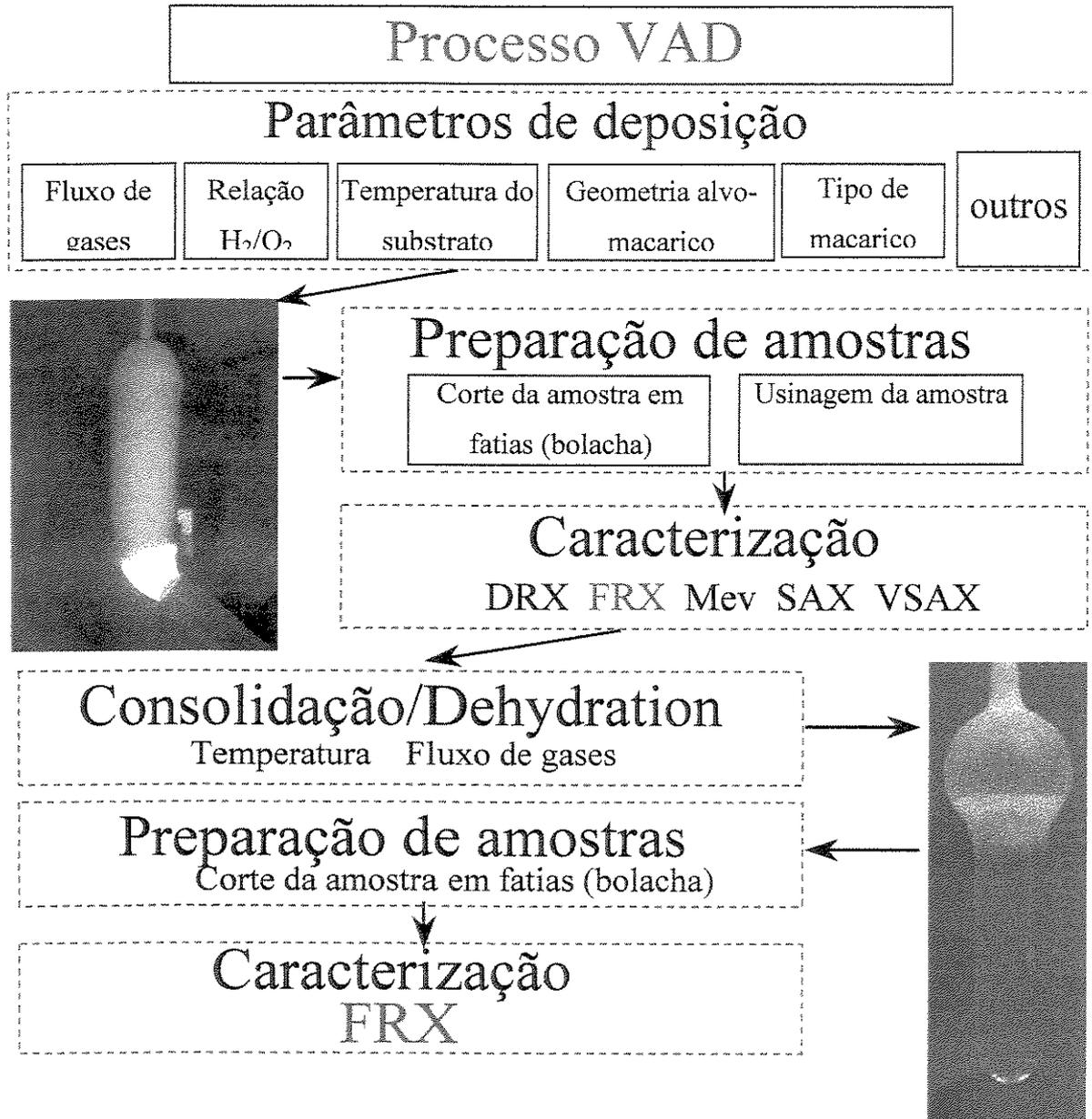


Figura 13. Diagrama de preparação de amostras.

### 3.1.1. Procedimento para obtenção da amostra fatiada da preforma porosa

Neste método, a preforma porosa é cortada com o auxílio de uma serra de fita, retirando-se uma fatia (bolacha) com aproximadamente 1,5 cm de espessura, como mostra a Figura 14. Em seguida, a amostra é desbastada nas faces com auxílio de discos diamantados de granulometria de 100 mesh e de 300 mesh, obtendo-se uma superfície plana. O desbaste em discos diamantados visa minimizar a contaminação da amostra. Posteriormente, são efetuadas as medidas de FRX para quantificar a concentração de GeO<sub>2</sub>.

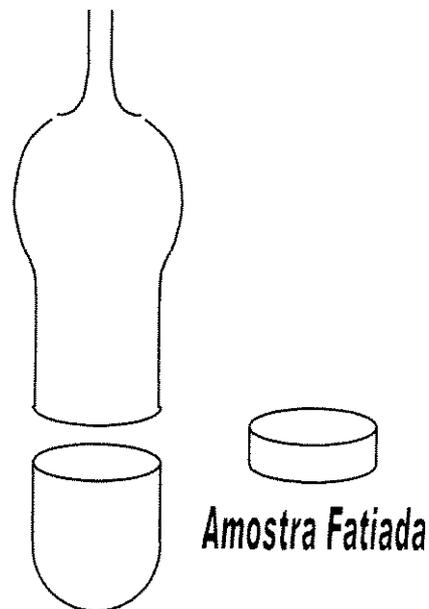


Figura 14. Representação esquemática da preparação da amostra fatiada.

### 3.1.2. Procedimento de usinagem da preforma porosa

No método da usinagem (Figura 15), a preforma porosa é fixada através da sua haste em um mandril, que por sua vez está acoplada a dois motores de passo, que controlam os movimentos de rotação (10 rpm) e translação da amostra. A Velocidade de translação varia entre 0,8 a 1,5 mm/min, dependendo da densidade da camada que esta sendo usinada. Durante a usinagem deve-se tomar cuidado para evitar que a preforma desprenda do alvo ou que a preforma

se quebre pelo esforço devido a usinagem. Uma ferramenta de corte confeccionada em sílica vítrea, para evitar a contaminação, foi utilizada para a usinagem da preforma porosa. A ferramenta de corte é avançada manualmente de 1 em 1 mm na direção radial, sendo removido o material em forma de pó ao longo de 50 mm na direção longitudinal, para cada avanço. Para cada usinagem, foram efetuados as medidas do diâmetro com paquímetro (precisão de  $\pm 0,1$  mm). O pó coletado da usinagem foi pesado para se estimar a densidade da preforma, obtido pela relação entre a massa e o volume calculado através das dimensões dos diâmetros final e inicial, e altura usinada. Para a análise por FRX, o pó coletado foi homogeneizado e prensado em pastilhas.

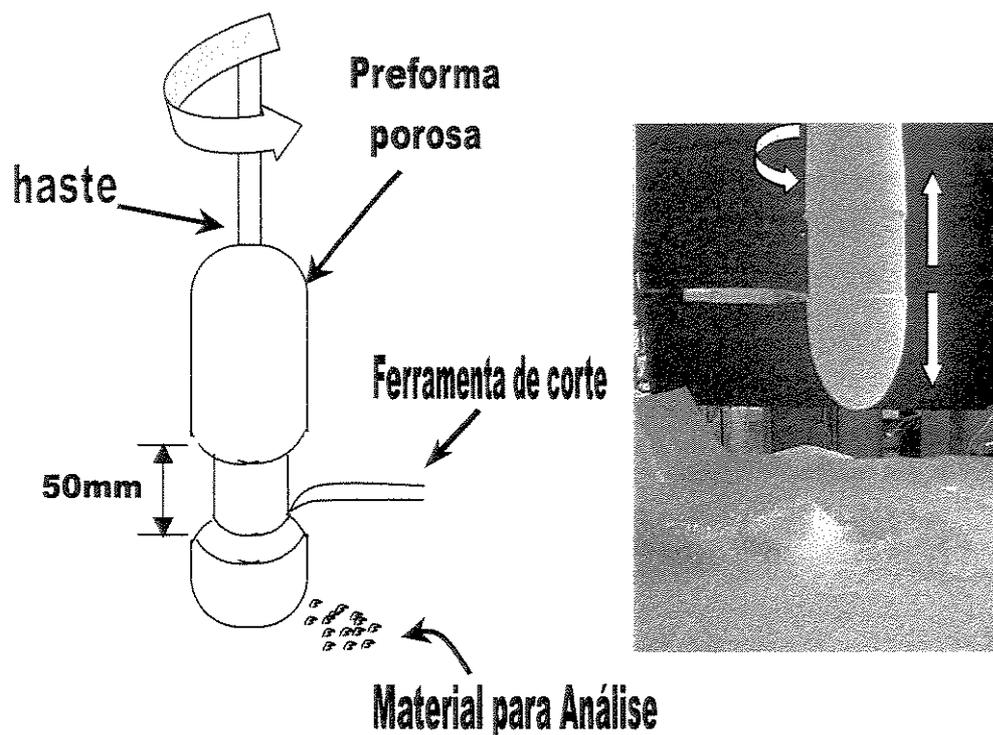


Figura 15. Representação esquemática do sistema de usinagem da preforma porosa e foto da montagem experimental.

O pó coletado na usinagem é submetido a uma briquetagem/prensagem da amostra através de uma prensa hidráulica Mekawa, Testing machine MFG Co. LTD, modelo BRL-32 (Figura 16), utilizando-se dois pratos suportes e um anel de material polimérico (Figura 17). Pode-se utilizar cargas de até no máximo de 300kN.

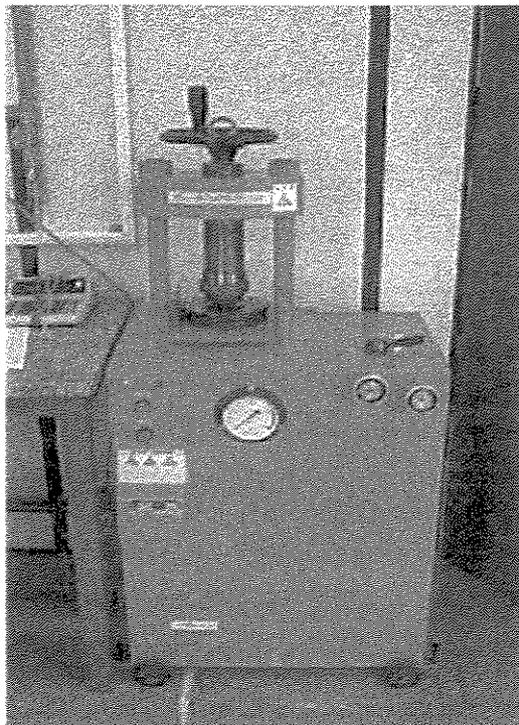
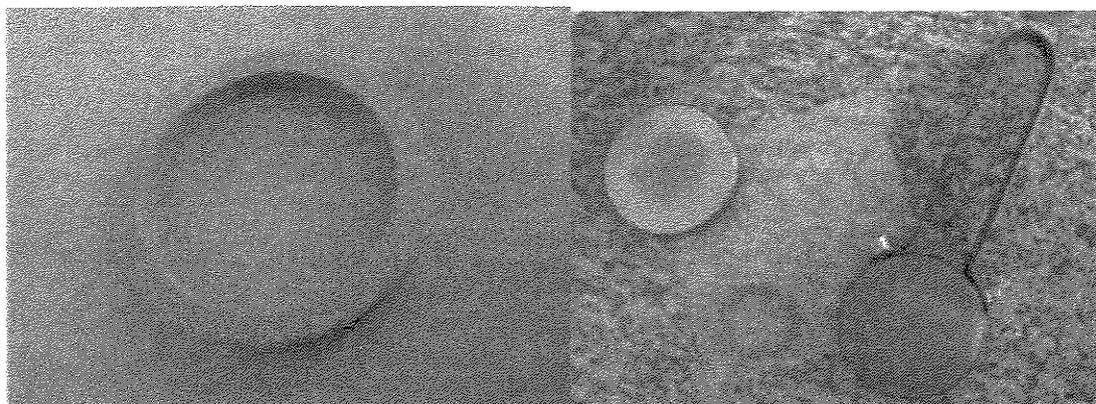


Figura 16. Prensa hidráulica utilizada na preparação de amostras em pó.



(a)

(b)

Figura 17. Preparação de amostras usando a prensa hidráulica: (a) anel (b) prato suporte e papel filtro.

Após a retirada da amostra para análise, por ambos os métodos, a preforma porosa foi utilizada na etapa seguinte do processo, a consolidação, tornando-se uma amostra vítrea, transparente e livre de bolhas [31].

### 3.1.3. Procedimento para obtenção da amostra fatiada de preformas consolidadas

Amostras consolidadas foram cortadas com uma serra diamantada e desbastadas com pó de carbetto de silício, nas granulometrias de #320, #800 e #2000. Após o desbaste, foram lavadas em ultra-som e submetidas a um leve ataque químico para remoção de impurezas da superfície decorrentes dos desbastes, e finalmente é efetuada uma limpeza com acetona ou álcool antes da medida para remover uma eventual contaminação no manuseio da amostra. As amostras fatiadas são apresentadas na Figura 18.

A varredura na amostra vítrea é realizada através do deslocamento da amostra de forma manual em passos de 1mm.

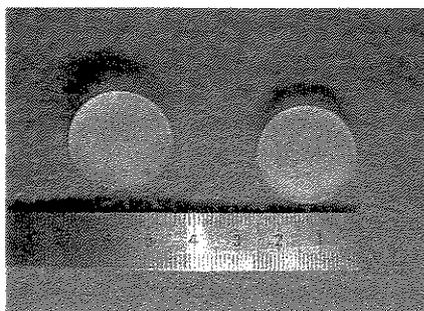


Figura 18. Amostras vítreas seccionadas.

## 3.2. Instrumentos utilizados

### 3.2.1. Espectrômetro de fluorescência de raios-X RIX 3100

As medidas de FRX foram conduzidas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X, da Rigaku International Co., modelo RIX3100, Figura 19.



Figura 19. Espectrômetro de fluorescência de raios-X.

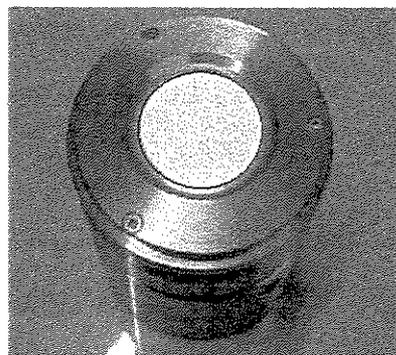


Figura 20. Porta amostra do equipamento RIX-3100.

Para realização das medidas de FRX em amostras de sílica-germânia na forma de “bolachas”, utilizou-se porta-amostras com máscara de 3 mm de diâmetro e com diafragma do espectrômetro ajustado para efetuar análises em uma área de 1 mm de diâmetro. Para as amostras usinadas, utilizou-se a máscara de 10 mm com diafragma de 3 mm de diâmetro. A Figura 21 ilustra o esquema óptico do espectrômetro, mostrando a leitura da radiação fluorescente de uma pequena área na amostra. Na Tabela 2 são apresentadas as condições experimentais das medidas de FRX, e na Tabela 3 são apresentadas as condições experimentais das medidas de EXEFS.

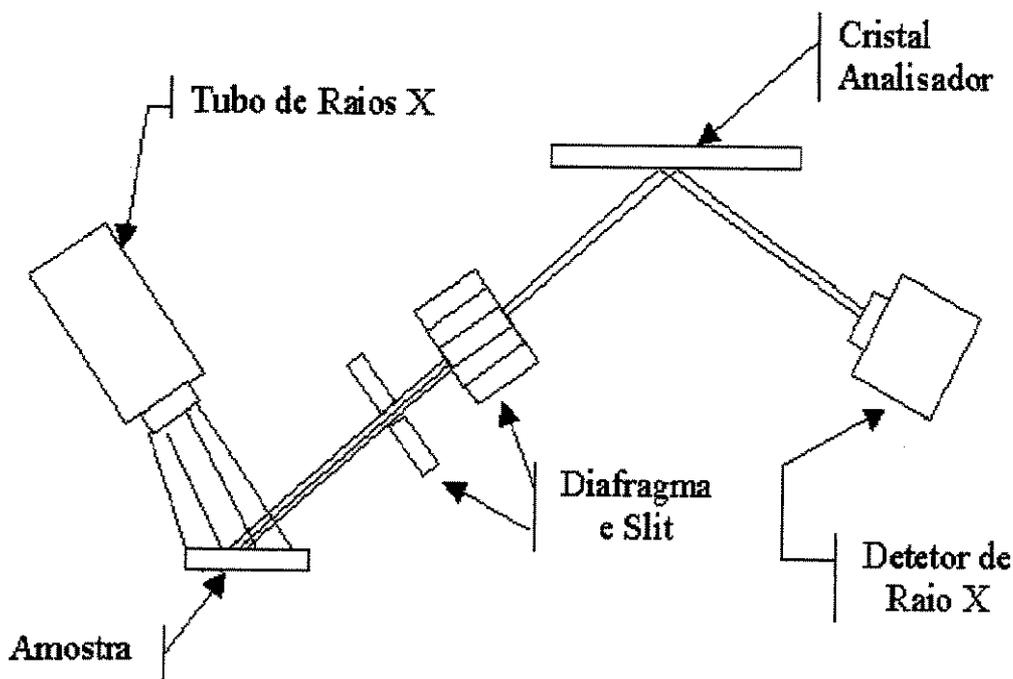


Figura 21. Desenho esquemático da óptica utilizada nas medidas por FRX, do equipamento RIX3100.

Tabela 2. Condições experimentais de análise por FRX.

Elemento	Si	Ge
<b>Nº atômico</b>	14	32
<b>Cristal analisador</b>	Pet	LiF
<b>Detetor<sup>(*)</sup></b>	F-PC	SC
<b>Tensão (kV)</b>	30	50
<b>Corrente (mA)</b>	130	70
<b>Posição do pico K-<math>\alpha</math> (<math>2\theta</math>)</b>	109,040°	36,310°
<b>Tempo de medida por ponto (segundos)</b>	0,4	0,4
<b>Passo (<math>2\theta</math>) (graus)</b>	0,05	0,02

Legenda: (\*) F-PC = detetor contador proporcional de fluxo; SC = detetor contador de cintilação.

Tabela 3. Condições experimentais de análise por EXEFS.

<b>Elemento</b>	Si
<b>N<sup>o</sup> atômico</b>	14
<b>Cristal analisador</b>	Pet
<b>Detetor<sup>(*)</sup></b>	F-PC
<b>Tensão (kV)</b>	30
<b>Corrente (mA)</b>	130
<b>Posição do pico RAE - K-LL (2<math>\theta</math>)</b>	109,040 <sup>o</sup>
<b>Tempo de medida por ponto (segundos)</b>	9,9
<b>Passo (2<math>\theta</math>)</b>	0,05 ou 0,01
<b>Abertura do diafragma (mm)</b>	25 ou 10

Legenda: (\*) F-PC = detector contador proporcional de fluxo.

A Figura 22 apresenta um diagrama simplificado da metodologia utilizada no espectrômetro de fluorescência de raios-X. Este procedimento foi adotado para garantir a reprodutibilidade das medidas de GeO<sub>2</sub>. Após o acionamento da potência, é feito o ajuste do fluxo de gás que é utilizado em um dos detectores, o F-PC; em seguida é ligado o tubo de raios-X, que segue uma seqüência crescente de potência para efetuar o “aging” (aquecimento gradual do tubo de medida com a finalidade de evitar qualquer problema do vácuo no interior do tubo). Feito o “aging” e o ajuste do PHA (“pulse height analyzer”), com auxílio de um padrão do equipamento, o espectrômetro está pronto para fazer as medidas qualitativas de diversas amostras. Entretanto, é feito o ajuste dos coeficientes da curva de calibração, utilizando-se a

intensidade de uma amostra padrão com intensidade de referência, após o qual o equipamento está pronto para ser utilizado.

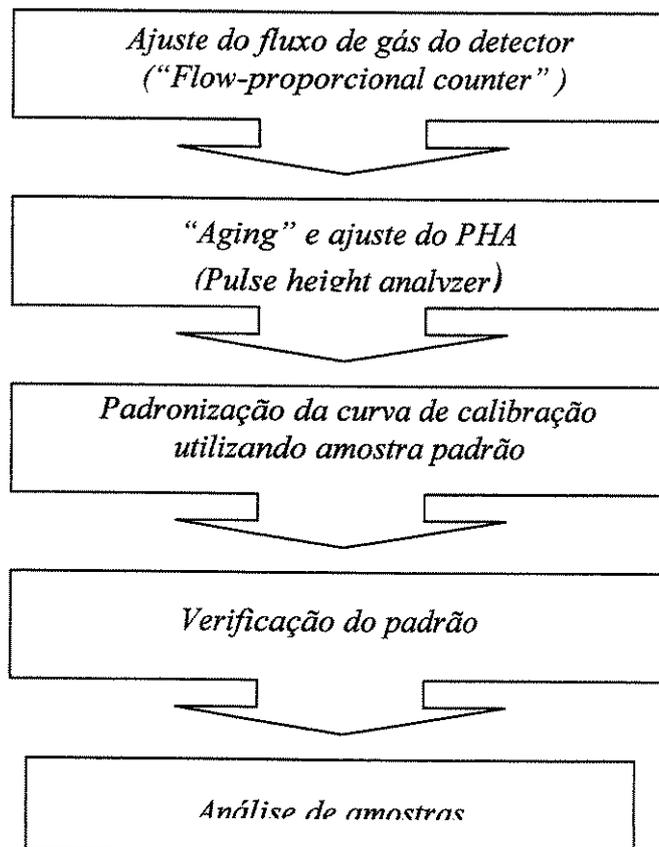


Figura 22. Diagrama do procedimento adotado para as medidas de FRX.

O espectrômetro de fluorescência RIX3100 possui um conjunto de diafragmas que permitem efetuar análises qualitativas ou quantitativas em pequenas superfícies, variando de 45mm à 1mm de diâmetro. Durante as análises qualitativas observou-se o aparecimento de possíveis elementos (impurezas) nas amostras para determinadas aberturas, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Intensidades K- $\alpha$  dos elementos encontrados através da análise qualitativa, utilizando-se as aberturas de diafragma de 10mm $\varnothing$  e 3mm $\varnothing$ .

	Intensidade K- $\alpha$	
	10	3
Máscara	10	10
Diafragma	10	3
Mo	1,68	--
Ge	65,68	13,12
Cu	0,50	--
Ni	8,35	--
Fe	97,31	--
Mn	3,04	--
Cr	25,61	--
S	0,023	--
Si	42,42	6,14
Al	0,12	--

Para uma mesma máscara (do porta-amostra) e mesmas condições experimentais, mas variando-se somente a abertura do diafragma, observou-se o desaparecimento de várias linhas espectrais K- $\alpha$  para aberturas menores, que pode ser interpretado como a interação da radiação fluorescente da borda da máscara. Como prova desta interação é o caso do elemento Fe e Cr (principais componentes da máscara do porta-amostra) que apresentam intensidades comparáveis com os componentes da amostra (Si e Ge), e que desaparecem quando os diafragmas de menores diâmetros são utilizados.

### 3.3. Seleção de amostras

#### 3.3.1. Amostras para análise de perfil por fluorescência de raios-X

A grande dificuldade de se verificar o efeito dos parâmetros na deposição de GeO<sub>2</sub> nas preformas é a inter-relação entre elas, ou seja, observou-se que a variação de um parâmetro acarreta variações na temperatura do substrato, desta forma se torna difícil isolar certos parâmetros [14]. De acordo com Sudo [30], a temperatura do substrato influencia na deposição de GeO<sub>2</sub>. Desta forma, a técnica de FRX foi utilizada para observar a influencia de alguns parâmetros de deposição na concentração de GeO<sub>2</sub>. Dentre as preformas preparadas pelo grupo, optou-se pelas seguintes parâmetros: amostras que possuíam temperaturas de deposição próximas, distâncias alvo-maçarico próximas, fluxo (de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) próximos e relações H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> próximos, buscando a variação de apenas um dos parâmetros de cada vez. Tais parâmetros são apresentados na Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7.

Os parâmetros foram escolhidos de acordo com um estudo de deposição de sílica pura e ao fato de apresentarem influencia na eficiência da deposição. Entretanto, o presente trabalho irá se restringir somente aos dados de sílica-germânia.

Tabela 5. Efeito H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> na deposição do GeO<sub>2</sub>.

Amostra	Ang/Dist	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub> [sccm]	GeCl <sub>4</sub> [sccm]	Temperatura [°C]
D51	50/37	9000	2,00	200	40	830°. à
D54	50/33	10000	1,00	200	40	860°.C

Tabela 6. Efeito do fluxo de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Amostra	Ang/Dist	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub> [sccm]	GeCl <sub>4</sub> [sccm]	Temperatura [°C]
D35	54/53	11450	0,70	300	60	840°C
D41	50/52	15000	1,00	300	60	970°C

Tabela 7. Efeito da distância (maçarico-alvo) na deposição.

Amostra	Ang/Dist	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub> [sccm]	GeCl <sub>4</sub> [sccm]	Temperatura [°C]
D35	54/53	11450	0,70	300	60	840°. à
D68	50/35	10000	1,00	240	60	870°.C

Na Figura 23 é apresentada a geometria da montagem do maçarico, destacando o ângulo  $\alpha$  e distância  $d$  do maçarico-alvo. Na Tabela 8 são apresentadas as abreviações utilizadas nas tabelas de seleções de amostras.

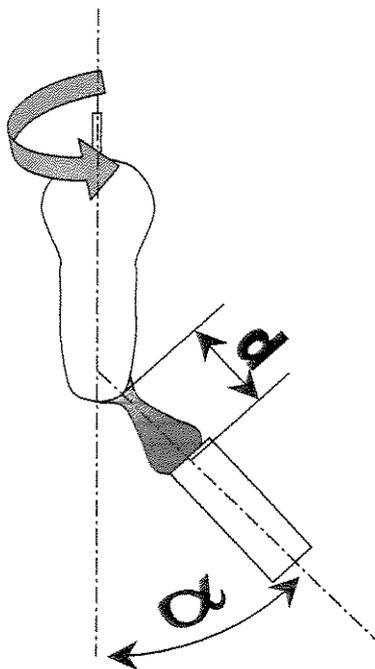


Figura 23. Posição do maçarico, medidas de ângulo e distância.

Tabela 8. Abreviações utilizadas na seleção de amostra.

Abreviação	Significado.	
Ang	Ângulo em graus (posicionamento do maçarico)	
Dist.	Distância em centímetros (maçarico-alvo)	
sscm	“Standard cubic centimeter per minute”.	Medida efetuada através de controladores de fluxos de massa, com erro de $\pm 5\%$ .
$T_{\text{méd.}}$	Temperatura média relativa de deposição em graus Celsius	Medida efetuada através de pirômetro óptico, com erro de $\pm 5$ °C. (Sem correção de emissividade)

## 4. Resultados e discussões

### 4.1. Efeito das condições de preparação das amostras na intensidade dos raios-X fluorescentes

A primeira dificuldade encontrada na preparação da amostra foi a aderência do “soot” na superfície do prato suporte utilizados na prensagem da amostra, danificando a superfície da amostra, deixando a superfície irregular, como se mostra na Figura 24. A forma encontrada para solucionar este problema e manter a superfície a ser analisada lisa, foi utilizar um papel manteiga entre o prato e a amostra.

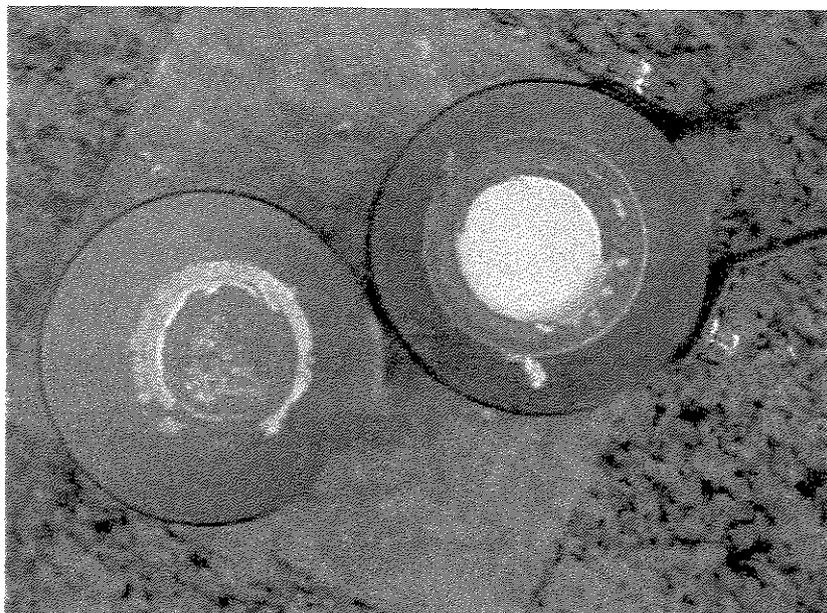


Figura 24. Amostra aderida ao prato suporte.

A importância da superfície para a aplicação da técnica de FRX é fundamental, pois as informações advindas da amostra normalmente são de algumas dezenas de micras de profundidade. Durante a preparação da amostra, alguns cuidados foram tomados para que não houvesse erros nas medidas de intensidade [54]. O efeito da rugosidade da superfície é um dos fatores de erros de leitura encontrados na literatura, sendo resolvido com o procedimento descrito no capítulo 3. Outro efeito importante é o tamanho de partícula. Neste caso o problema não é muito relevante devido ao fato do tamanho da partícula da preforma porosa ser de 2000 a 5000 Å e para evitar que se formem aglomerados, o pó da preforma porosa, “soot”, foi homogeneizado em um almofariz de ágata, antes de passar pela prensa hidráulica.

Um terceiro efeito pouco encontrado na literatura de preparação de amostras é o **efeito da pressão** na briquetagem das amostras. Através deste efeito pode-se observar que a intensidade dos raios-X fluorescentes emitidos por uma amostra aumenta com o aumento da carga utilizada. Para o estudo do efeito da pressão na preparação de amostra, utilizou-se uma preforma porosa de SiO<sub>2</sub> dopada com GeO<sub>2</sub>, que foi pulverizada e homogeneizada manualmente por 20 minutos. Utilizando-se uma prensa hidráulica, variou-se a carga de 3MPa a 24MPa para a briquetagem das amostras e foram efetuadas leituras de intensidade das linhas K $\alpha$  para o silício e para o germânio.

Verificou-se que as amostras preparadas com cargas de 3MPa a 7MPa apresentaram-se frágeis, e de 15MPa a 24MPa apresentaram trincas durante o manuseio.

Na Figura 25 é mostrada a correlação entre a intensidade e a pressão aplicada na amostra antes de efetuar a medida. A intensidade do silício teve um comportamento em relação à pressão como descrito na literatura [54], entretanto, nas mesmas amostras, a intensidade do germânio não teve o mesmo comportamento. A hipótese de efeitos de rugosidade da superfície e de tamanho de partícula afetarem a intensidade do germânio pode ser descartada, pois estes efeitos afetariam ambas as intensidades (Ge-K $\alpha$  e Si-K $\alpha$ ).

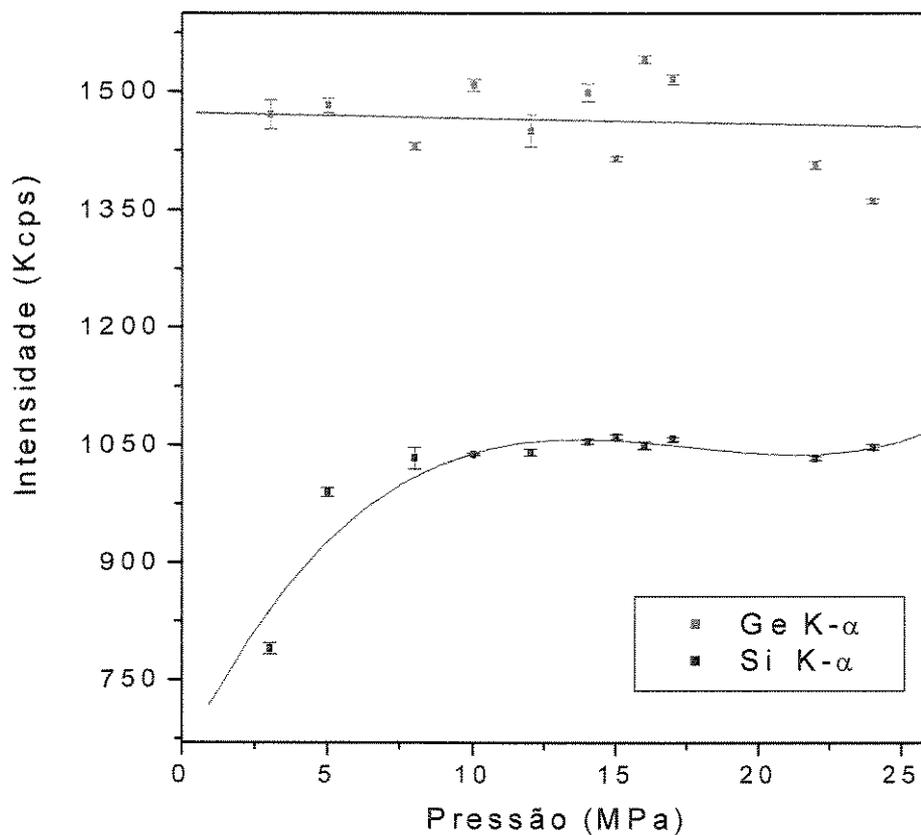


Figura 25. Medidas das intensidades do Si-K $\alpha$  e Ge-K $\alpha$ .

Como as intensidades Ge-K $\alpha$  e Si-K $\alpha$  não variam proporcionalmente para ambas as cargas utilizadas, a utilização dos parâmetros fundamentais (FP) torna-se inviável, pois no cálculo do FP é correlacionada a intensidade de ambos os elementos. Isto sugere o uso do método da curva de calibração para a linha Ge-K $\alpha$  para amostras prensadas. Entretanto, para cargas superiores a 8MPa observou-se uma estabilidade da medida da linha Si-K $\alpha$ . Neste caso seria possível a utilização do método FP nas medidas desta linha espectral.

## Calibração do equipamento

A curva de calibração foi confeccionada utilizando-se óxido de germânio cristalino, comercialmente encontrado como Germanium (IV) oxide, 99,998%, electronic grade (FW.104,59 and d6,239) da Aldrich Chemical Company, Inc., REF 19,947-8 [1310-53-8], lot nº BF0329TZ. As pesagens foram realizadas em balança analítica Shimadzu LIBROR L-160D, com precisão de  $\pm 0,1$  mg. As concentrações foram expressas em % em massa. A curva de calibração é apresentada na Figura 26.

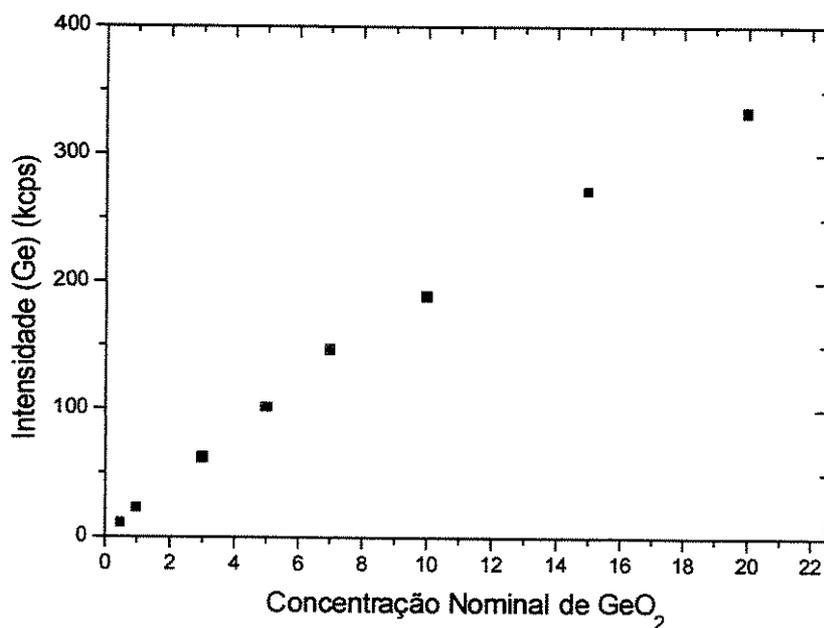


Figura 26. Curva de calibração para abertura de 1mm do diafragma do espectrômetro.

Na Figura 26 observa-se que os pontos não se apresentam de forma linear. Isto significa que o Ge-K $\alpha$  sofre efeito matriz. Para corrigir este efeito da matriz durante as medidas, utilizou-se um recurso do equipamento RIX3100, que é “Análise quantitativa de amostras tipo bulk, usando o método FP (com amostras padrões)” [55]. Neste recurso a sensibilidade experimental é corrigida pela equação:

$$I_t = a \cdot I_m^2 + b \cdot I_m + c, \quad (17)$$

sendo:

$I_t$  a intensidade teórica;

$I_m$  a intensidade experimental;

$a$ ,  $b$ ,  $c$  são as constantes de sensibilidade.

### **Reprodutibilidade de medidas**

Com uma amostra de “soot” que foi pulverizada e homogeneizada manualmente por 10 minutos, foram preparadas 3 amostras, e em cada amostra foram feitas 3 medidas, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Medidas de concentração de GeO<sub>2</sub>.

	Seqüência de medidas	Concentração de GeO <sub>2</sub>	Concentração média de GeO <sub>2</sub>
Amostra 1	1°.	14,76%	14,75%
	2°.	14,71%	
	3°.	14,77%	
Amostra 2	1°.	14,86%	14,87%
	2°.	14,87%	
	3°.	14,89%	
Amostra 3	1°.	14,70%	14,75%
	2°.	14,78%	
	3°.	14,76%	

Na Tabela 9 podemos observar um valor médio de 14,79% com desvio padrão de 0,07, que corresponde a um desvio menor que  $\pm 0,5\%$  em relação ao valor medido para a concentração de GeO<sub>2</sub> na amostra, dando uma boa resposta para as variações do perfil de concentração de GeO<sub>2</sub>.

O equipamento possui boa reprodutibilidade das medidas e mostra-se bem adequado para verificar pequenas variações das medidas de concentração das amostras produzidas pela tecnologia VAD, onde a concentração de GeO<sub>2</sub> pode chegar a 25% (em massa).

#### 4.2. Comparação das técnicas de preparação de amostras

Na Figura 27 é apresentada a comparação das análises da concentração de  $\text{GeO}_2$  de uma preforma porosa com dois procedimentos de preparação de amostra. A diferença das medidas de concentração de  $\text{GeO}_2$  apresentadas na Figura 27 pode ser atribuída ao procedimento de preparação de amostras. Nas medidas do perfil de concentração para a mesma amostra verificou-se que as tendências da variação da concentração do  $\text{GeO}_2$  se mantêm para ambas as metodologias de preparação de amostras. Entretanto verifica-se que existe uma diferença na medida de concentração de  $\text{GeO}_2$ , sendo maior para o procedimento de usinagem em relação ao procedimento da amostra fatiada.

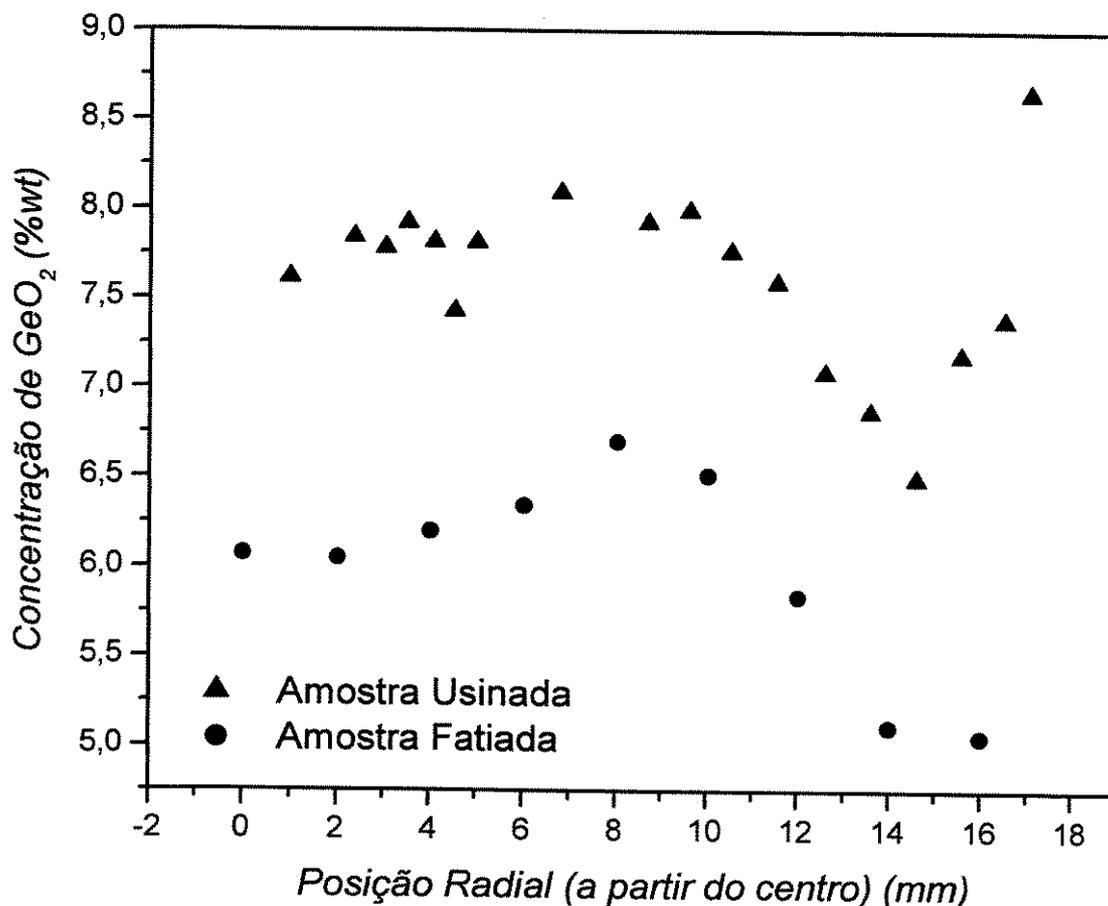


Figura 27. Análise da concentração de  $\text{GeO}_2$  em uma mesma preforma porosa de sílica utilizando-se dois diferentes procedimentos de preparação de amostra.

Este efeito pode ser atribuído a diferença de densidades nas amostras, originadas pelas diferentes formas de preparação de amostras. Na técnica de fluorescência de raios-X, a radiação incidente penetra na amostra até uma determinada profundidade, e excita um certo volume da amostra. O sinal fluorescente que sai da amostra corresponde a esta área, deste modo, quanto maior a densidade, maior o sinal fluorescente que será lido pelo detetor.

Entretanto se for verificado o gráfico de intensidade X pressão, Figura 25, verifica-se que as intensidades do Ge-K $\alpha$  mantêm se constante variando a carga aplicada. Desta forma, a atribuição deste efeito à densidade ficaria infundada, entretanto, sendo que a densidade do soot chega a 0,42 g/cm<sup>3</sup>, a densidade da amostra prensada chega a  $\approx$  0,85 g/cm<sup>3</sup>, faixa na qual o Ge-K $\alpha$  poderia sofrer variação da intensidade que não foi observado nos gráficos anteriores.

No “soot” a densidade sofre uma variação na direção radial, sendo maior no centro ( $\sim$ 0,42 g/cm<sup>3</sup>) e diminuindo ao longo do raio. Como mostra a Figura 28. Devido à baixa densidade, a região próxima a superfície da preforma porosa é frágil e quebradiça, dificultando a preparação e a análise dessa região nas amostras fatiadas.

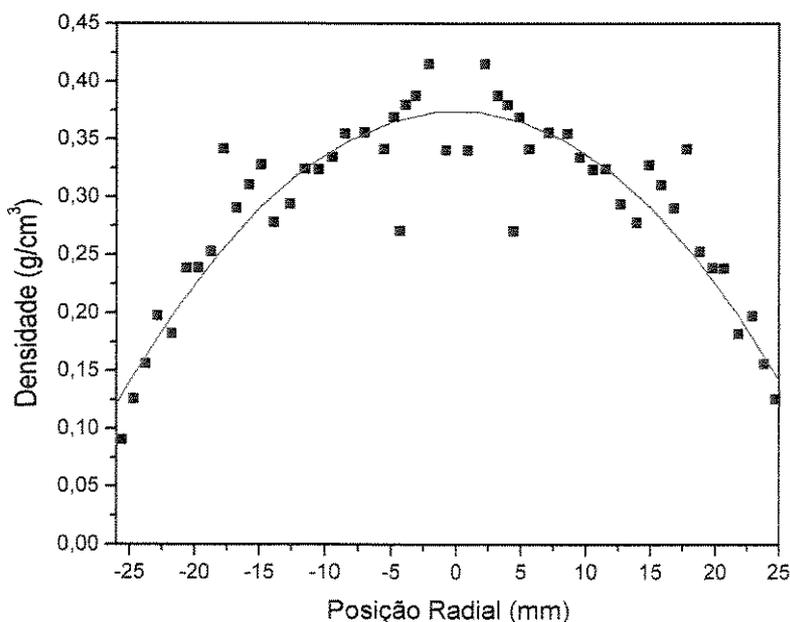


Figura 28. Densidade da preforma porosa em função da posição radial[14].

As vantagens em se utilizar amostras fatiadas são: maior rapidez na preparação e ter uma “estimativa” do perfil de concentração de  $\text{GeO}_2$  na amostra. A desvantagem deste método está nas medidas da periferia da amostra, uma vez que, nessa região apresentam-se frágeis e quebradiças, devido a sua baixa densidade.

Por outro lado, as vantagens em se utilizar a amostra usinada está em ter uma melhor análise do perfil de concentração de dopante nas preformas, sendo que os padrões são confeccionados da mesma forma que as amostras. Além de que as medidas são mais pontuais (na direção radial), controladas pelo avanço da ferramenta de corte. A desvantagem deste método é o tempo gasto na preparação da amostra (em torno de 50 min por usinagem), chegando em alguns casos a 24h.

Uma outra vantagem da técnica de usinagem, não descrita neste trabalho, é de possibilitar o estudo do perfil da concentração de  $\text{GeO}_2$  na fase cristalina na amostra, através da técnica de difração de raios-X [55][57]. Assim sendo, conciliando as técnicas de difração e fluorescência de raios-X, pode-se estudar a deposição das fases cristalina e amorfa em função dos parâmetros de deposição [6].

Quando o “soot” é submetido ao processo de consolidação, o perfil de dopagem pode sofrer modificações. O “soot”, que é um material poroso, torna-se um material vítreo e sofre uma diminuição do seu diâmetro inicial. Na Figura 29 e na Figura 30 são apresentados os perfis de concentração de dopagem no soot e no material pós-consolidado. Observa-se que o perfil inicial não sofreu grandes alterações. Entretanto, quando o “soot” for submetido ao processo de “dehydration”, seu perfil pode mudar consideravelmente. O processo de desidratação (“dehydration”) pode arrastar para fora o  $\text{GeO}_2$  da preforma.

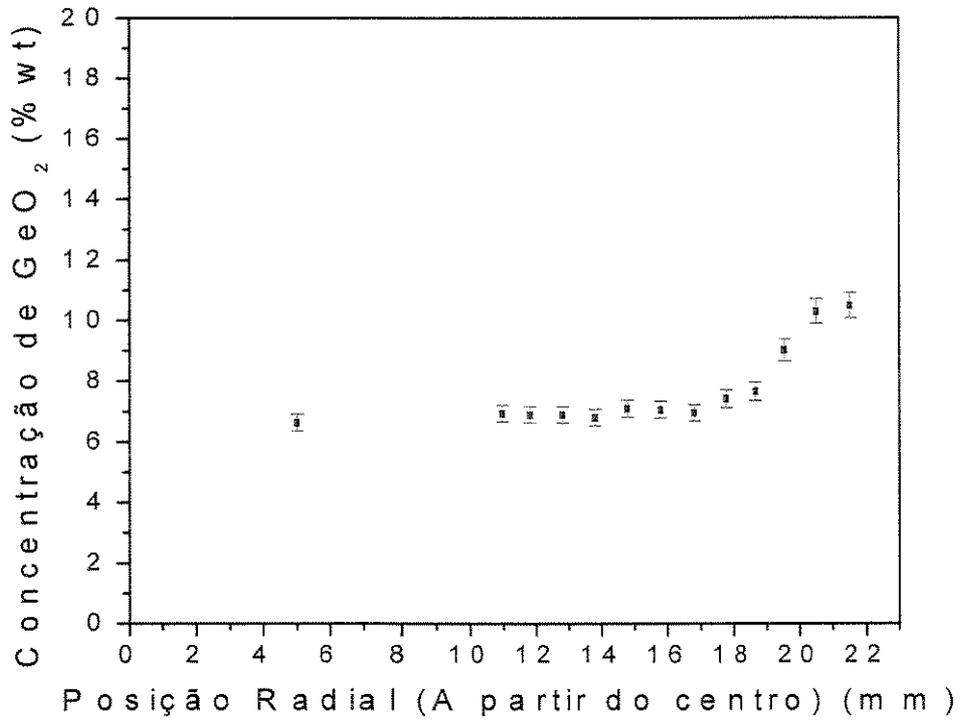


Figura 29. Perfil de concentração de GeO<sub>2</sub> na amostra porosa.

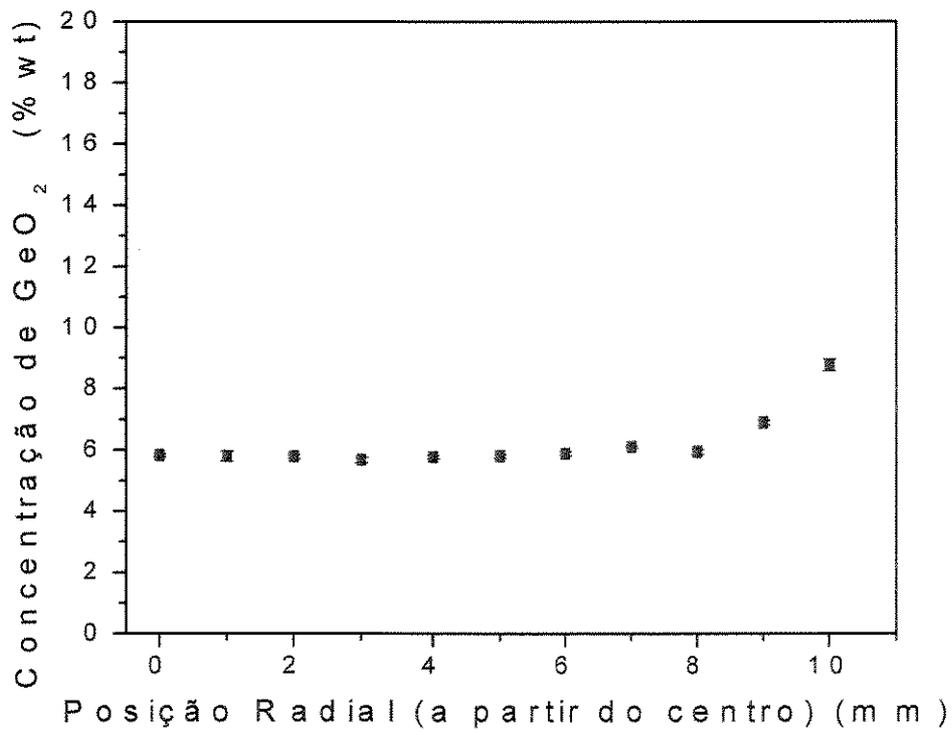


Figura 30. Perfil de concentração de GeO<sub>2</sub> na amostra vítrea.

Através da técnica de fluorescência de raios-X é possível estudar o efeito do tratamento termo-químico nas preformas e suas conseqüência na formação do perfil do índice de refração final da amostra. Na Figura 31 é apresentado o perfil de concentração de uma amostra antes do processo de desidratação e após o processo, verifica-se o perfil de concentração sofre variações.

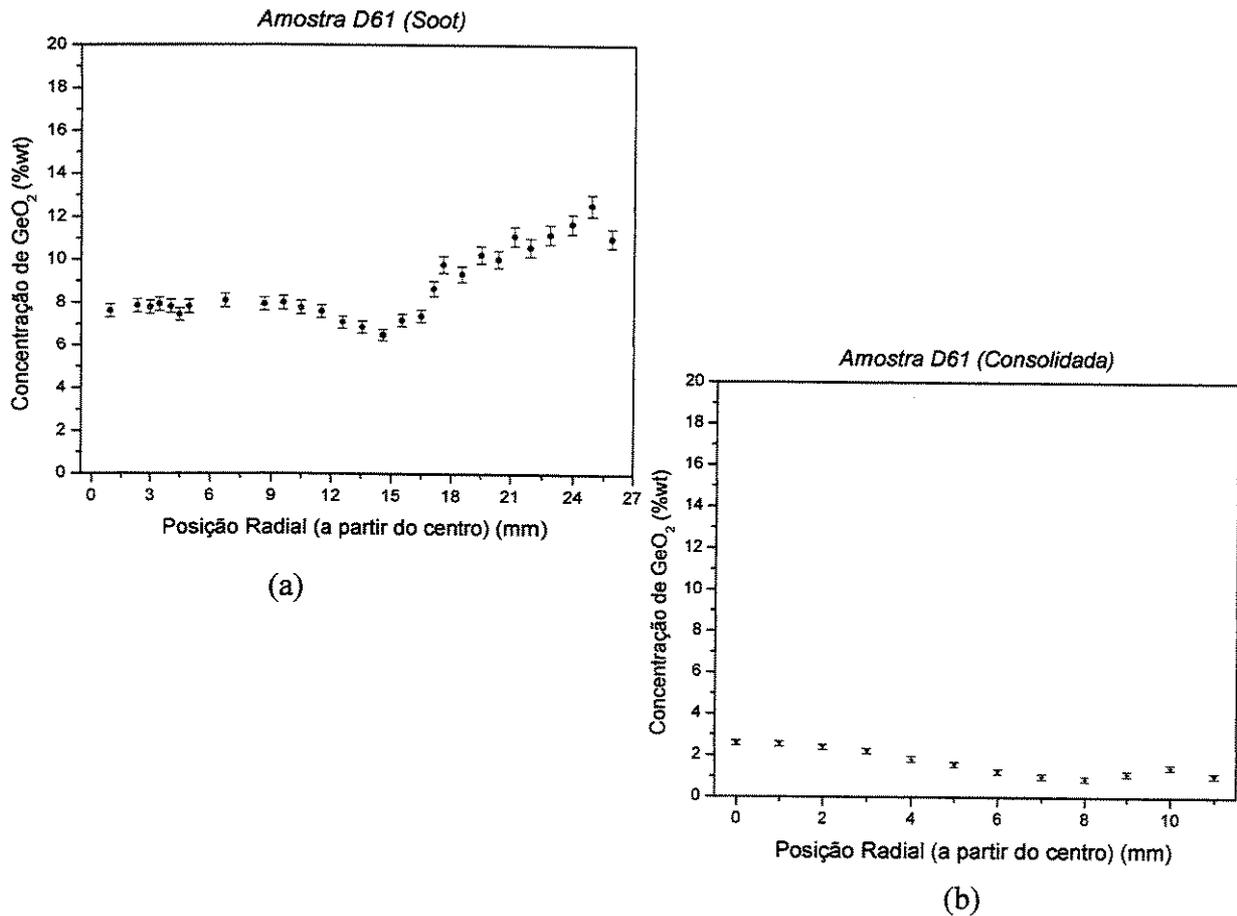


Figura 31. Efeito da desidratação no perfil de concentração de GeO<sub>2</sub> [6], (a) amostra preparada pela técnica de usinagem; (b) amostra vítrea cortada em fatia (“bolacha”).

### 4.3. Análise do processo VAD por FRX

Após a sistematização das medidas de FRX, realizou-se uma aplicação em conjunto com o grupo de deposição VAD para avaliar a influencia dos parâmetros de deposição na concentração de  $\text{GeO}_2$ . Os resultados mais representativos da influencia de alguns parâmetros de deposição são apresentados a seguir.

Observando a Figura 32, verifica-se que valores altos para a relação  $\text{H}_2/\text{O}_2$  não favorecem a deposição de  $\text{GeO}_2$ . Isso significa que atmosferas redutoras não favorecem a deposição do  $\text{GeO}_2$ , por outro lado, uma atmosfera redutora favorece a deposição do  $\text{SiO}_2$ .

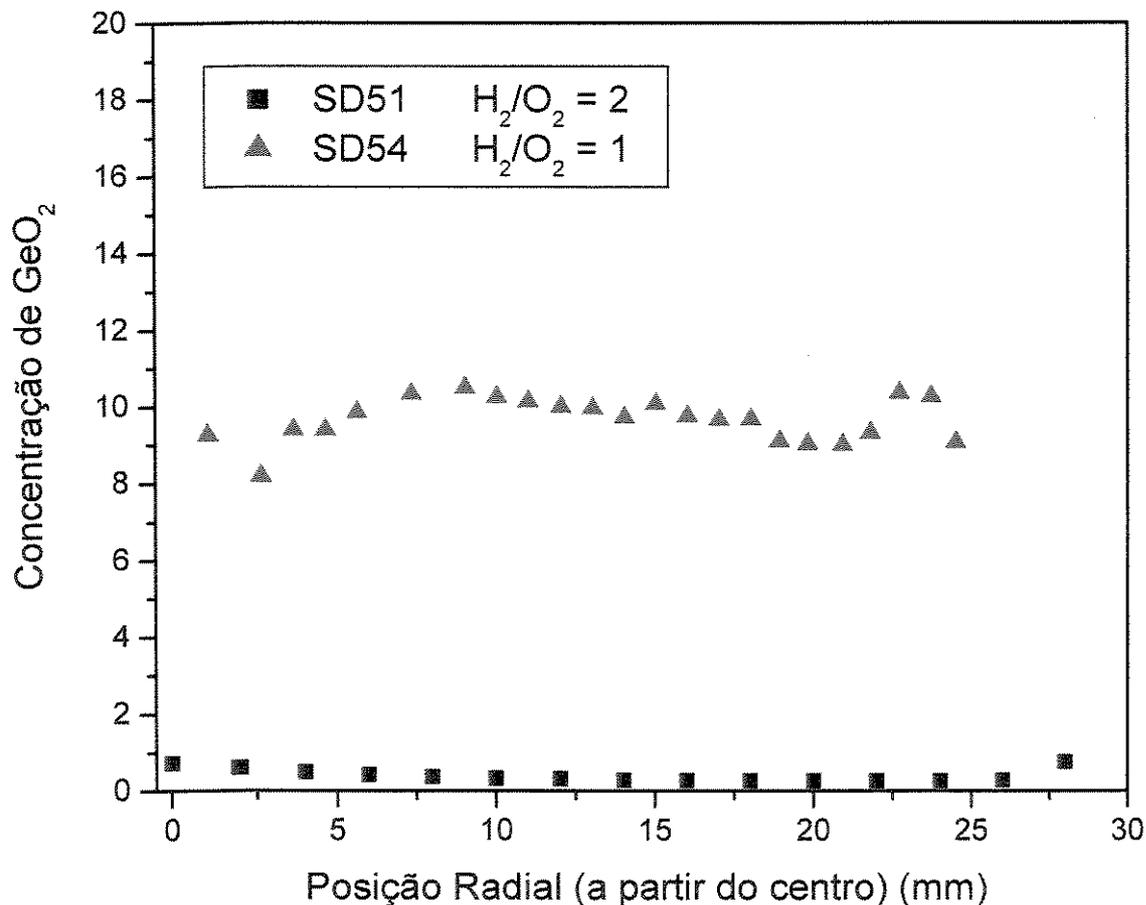


Figura 32. Efeito da relação  $\text{H}_2/\text{O}_2$  na concentração do  $\text{GeO}_2$ .

As partículas de  $\text{GeO}_2$  não são formadas na chama de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e sim próximas à superfície do substrato. Na formação do  $\text{GeO}_2$ , o  $\text{GeCl}_4$  é reduzido para  $\text{Ge}$  e  $\text{GeO}$ , que são reativos com  $\text{HCl}$ ; entretanto, o  $\text{HCl}$  é produzido na reação de hidrólise do  $\text{SiCl}_4$  e do  $\text{GeCl}_4$ . Para altas taxas de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  na reação ocorre uma baixa taxa de deposição do  $\text{GeO}_2$  [58].

Observa-se na Figura 33 que a amostra produzida com um fluxo mais baixo foi favorecida na deposição do  $\text{GeO}_2$ . Um fluxo alto pode favorecer a formação de partículas após o alvo, entretanto, um alto fluxo de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  também acarretaria uma alta temperatura da tocha, o  $\text{GeO}_2$  formado na tocha na reação se volatilizava e não seria depositado na preforma. A Figura 34 apresenta um esquema simplificado de um provável mecanismo de formação de partículas de  $\text{GeO}_2$  [59].

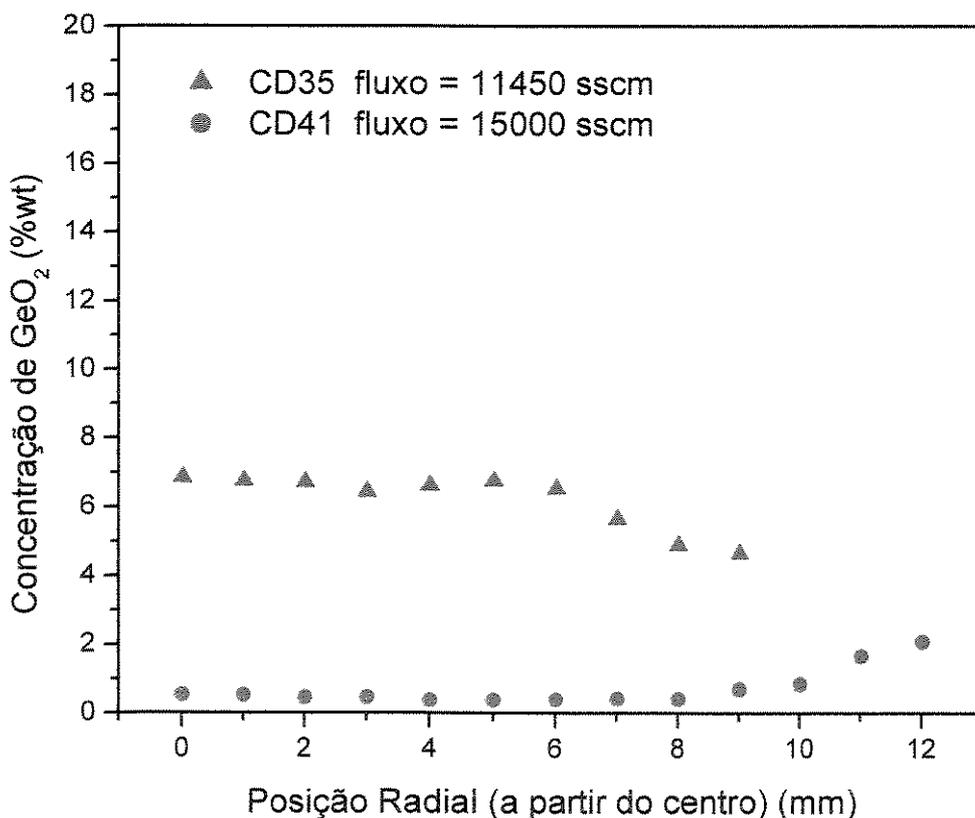


Figura 33. Influência do fluxo de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  e temperatura.

Na Figura 34 é apresentada uma representação da formação de partículas do “soot”, sendo que o lado direito da figura, que representa baixa concentração, encontra-se a temperaturas mais elevadas. A letra “A” representa a nucleação homogênea e heterogênea, “B” representa a oxidação, “C” representa a agregação das partículas, “D” representa a volatilização, “E” representa a fusão das partículas.

Um alto fluxo pode representar uma elevada temperatura na tocha, o que explicaria a baixa deposição de  $\text{GeO}_2$  nas preformas.

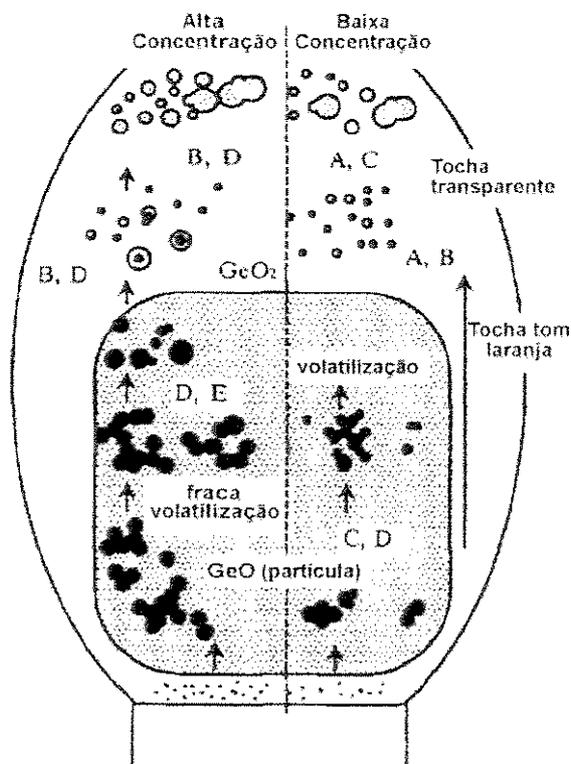


Figura 34. Mecanismo de formação de partículas de germânia [59].

Outro parâmetro que influencia a deposição do  $\text{GeO}_2$  é a distância alvo-maçarico, como é observado nas Figura 35. A deposição do  $\text{GeO}_2$  é favorecido pela proximidade entre o alvo e o maçarico. Verifica-se que a concentração do  $\text{GeO}_2$  é maior para a amostra que possui uma distância menor.

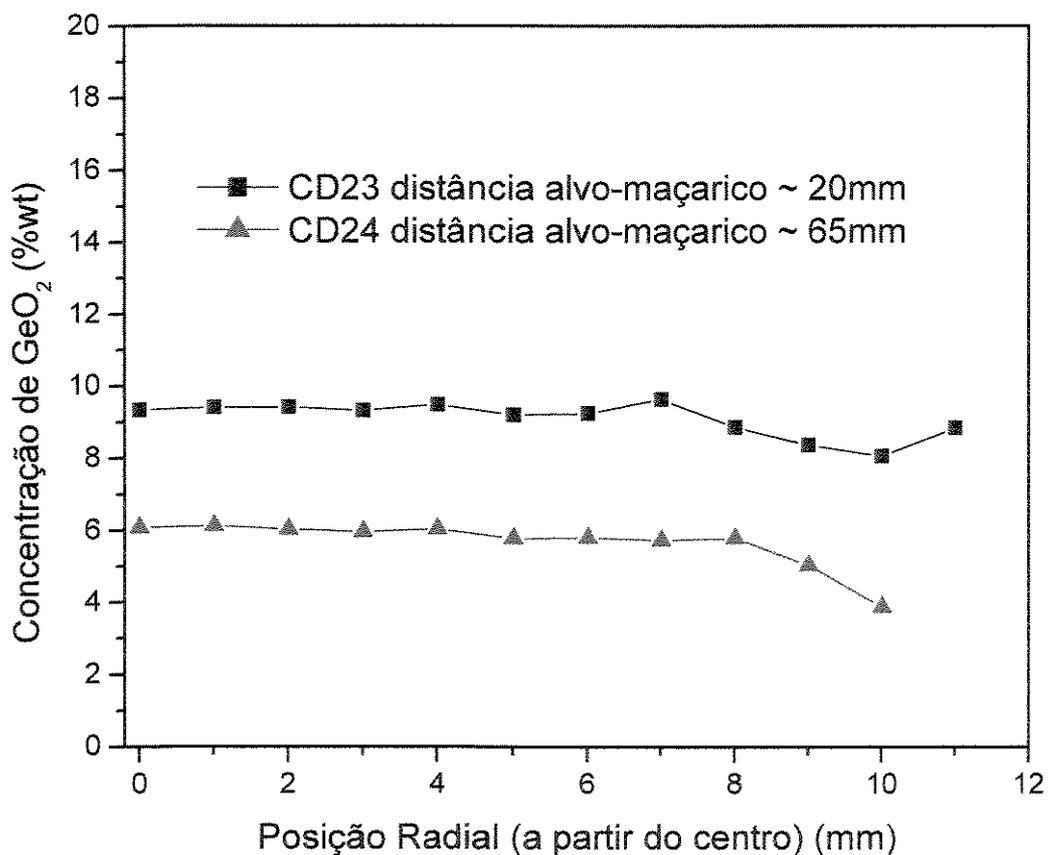


Figura 35. Efeito da distância alvo-maçarico.

Na Figura 36 é apresentado o perfil de concentração de  $\text{GeO}_2$  na direção radial. Observa-se que para relações de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  baixas favorecera a dopagem na parte central da amostra, e também existe o efeito combinado da temperatura do substrato na formação do perfil de concentração de  $\text{GeO}_2$ .

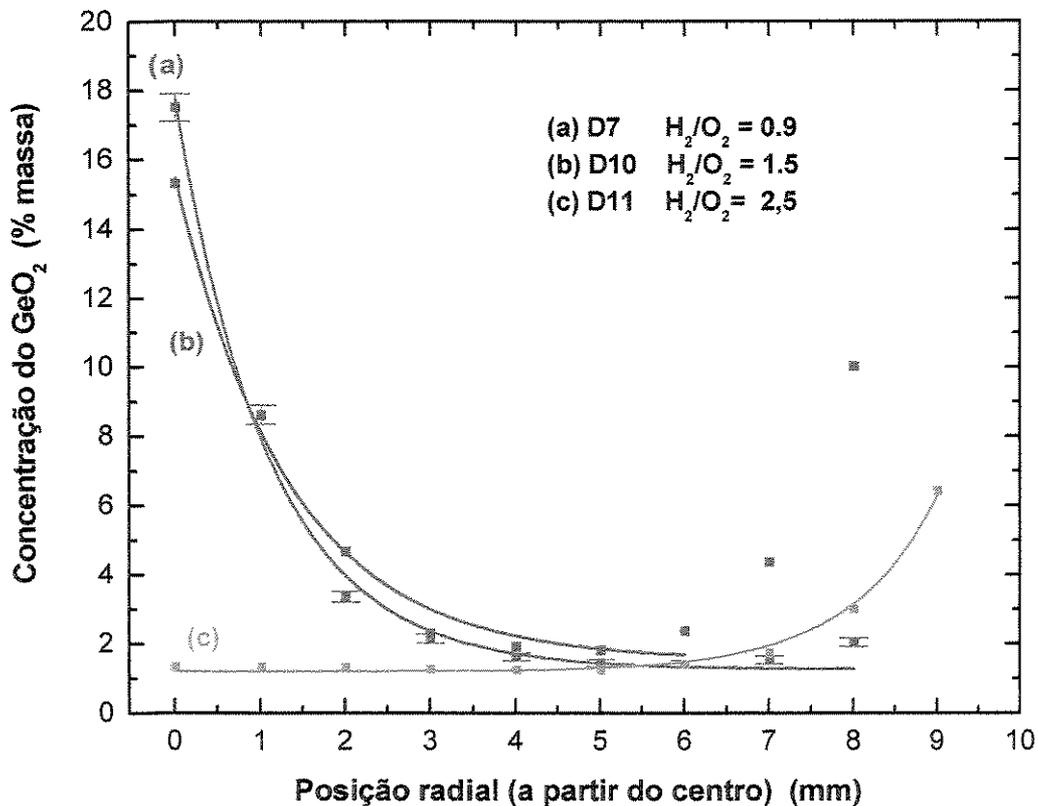


Figura 36. Formação do perfil de concentração variando a relação  $\text{H}_2/\text{O}_2$  [58].

#### 4.4. Estudo da estrutura sílica-germânia por EXEFS

Considerando o elevado potencial da técnica de EXEFS no estudo de estruturas não cristalinas e a grande facilidade experimental do equipamento de FRX, RIX3100, optou-se neste estudo pela sua aplicação no sistema sílica-germânia VAD, usando a linha de absorção dos Si- $K\alpha$ . A Figura 37 apresenta o espectro de fluorescência de raios-X da linha característica Si- $K\alpha$ , medida em uma preforma vítrea de  $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ . A linha principal  $K\alpha_{1,2}$  do Si é observada em 1741 eV. Em 1753 e 1766 eV, são observadas as linhas  $K\alpha_{3,4}$  e  $K\alpha_{5,6}$  originadas pelas transições  $KL-L^2$  e  $KL^2-L^3$ , respectivamente.

As estruturas K-LL do espectro RAE originadas quando um elétron se desloca da camada L para a camada K, e simultaneamente um outro elétron desloca-se da camada L para um orbital vazio, são observadas na região de energias menores do que 1620 eV. Teoricamente, também se espera observar estruturas K-LM do espectro RAE na faixa de energias entre 1630 e 1730 eV, quando um segundo elétron translada-se da camada M para um orbital vazio, as mesmas que deveriam reproduzir o espectro da borda K do Si na preforma vítrea de  $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ . Nesta região é observado um ombro em 1671 e outro em 1703 eV. Estes ombros corresponderiam as componentes do espectro K-LL em 1566 e 1588 eV, respectivamente, com deslocamento de 115 eV. O ombro em 1653 eV deve-se ao espalhamento Raman dos raios-X característicos  $K\alpha_{1,2}$  de um átomo de Si por um elétron 2p de um outro átomo de Si; a diferença de energias entre a linha Si- $K\alpha_{1,2}$  (1741 eV) e o pico Raman (1653 eV) corresponde aproximadamente à energia “binding” do elétron 2p.

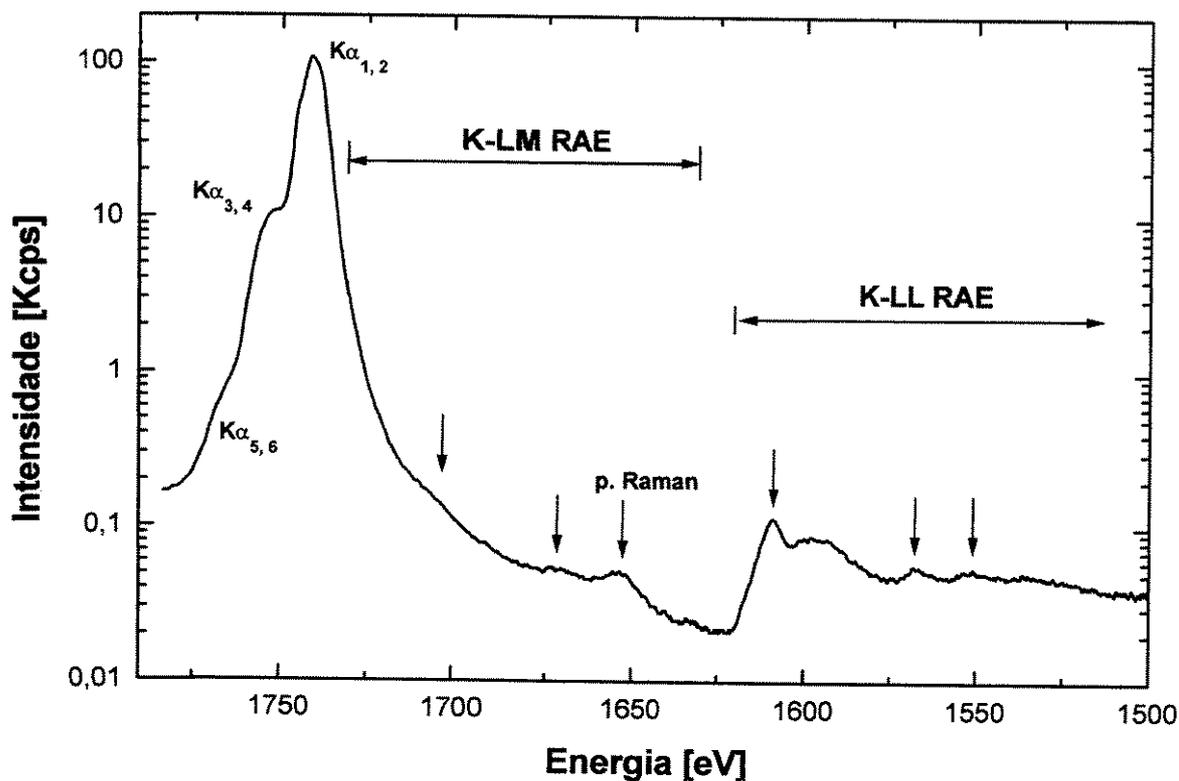


Figura 37. Espectro de EXEFS obtido por fluorescência de raios-X da linha Si-K $\alpha$  de uma preforma vítrea de SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub>[60].

Os espectros K-LL RAE do Si medidos em uma preforma vítrea de SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> com 8% em massa de GeO<sub>2</sub> e o de uma preforma vítrea de SiO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 38. A comparação permite determinar as similaridades ou diferenças do estado químico ou eletrônico do átomo de Si nestas amostras.

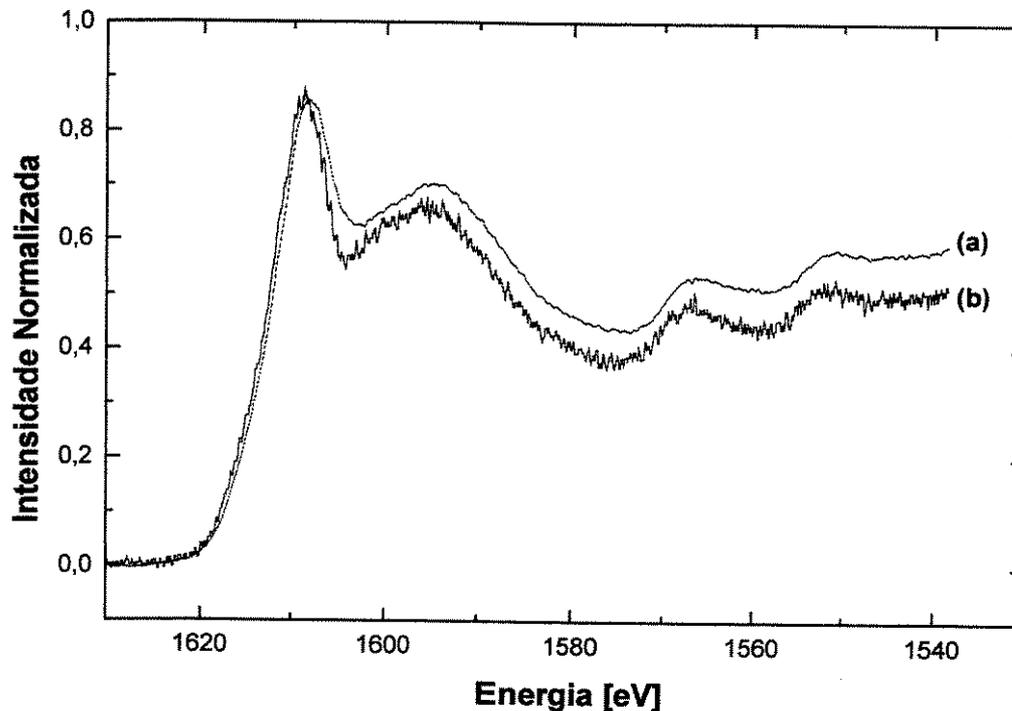


Figura 38. Espectro KLL-RAE do Si (a) em um vidro de SiO<sub>2</sub> e (b) em uma preforma vítrea SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub>.

Neste ponto, é necessário ressaltar que a física do processo de emissão Auger radiativa (RAE) é diferente de uma transição Auger. Enquanto a transição Auger é produzida pelo espalhamento Coulomb dos elétrons, o efeito RAE, deve-se a súbitas mudanças no potencial atômico após a transição dipolar elétrico 2p→1s. Enquanto que não existe nenhuma regra de seleção na transição Auger, o efeito RAE ocorre condicionado pelas regras de seleção do momento angular. É claro que devido à regra de seleção monopolar, o espectro RAE é similar ao espectro da estrutura fina pela absorção 1s de raios-X (XAFS); isto é, reproduz a estrutura nas proximidades da borda de absorção K do Si.

Na Figura 37 pode se observar um pequeno deslocamento do espectro do SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> para a região de altas energias, sendo que a linha principal entre 1600 e 1620 eV e as características espectrais e de ressonância dos espectros K-LL RAE do Si nestes materiais são as mesmas. O pequeno deslocamento do pico principal sugere que, com o aumento do número de átomos de Ge

na estrutura de curto alcance do Si se produzam pequenas mudanças na estrutura eletrônica ou na geometria das vizinhanças mais próximas do átomo de referência. Este resultado parece previsível, ainda mais se levarmos em conta que a presença de grupos hidroxilas e defeitos nas ligações que se formam durante o processo de fabricação influam na estrutura eletrônica do material. Embora seja necessário ter conhecimento dos estados vazios no material, na interpretação do espectro XANES, Natoli et. al. [61], sugeriram uma regra empírica que permite associar as estruturas XANES à diferentes distâncias interatômicas no sólido. Segundo esta regra, a energia de um pico de absorção acima do limiar no espectro XANES, é inversamente proporcional à distância entre o átomo absorvedor e um de seus vizinhos, de modo que a relação entre estes parâmetros é dada pela equação:

$$\varepsilon.R^2 = Cte, \quad (18)$$

onde:

$\varepsilon$ , representa a energia entre o limiar do espectro e a energia do pico

R, é a distância interatômica.

A Figura 39 apresenta a aplicação da regra de Natoli ao espectro experimental da borda K do Si na Figura 38 (a). Seguindo a regra empírica de Natoli e são consideradas as diferentes distâncias interatômicas ao redor do átomo de Si em uma esfera de 0,55 nm no quartzo [62] e na Tabela 10 apresenta os resultados obtidos em termos de distância interatômicas Si-Si, Si-O.

Tabela 10. Valores das distâncias interatômicas correlacionadas com as energia dos picos do espectro EXEFS, utilizando a regra de Natoli [60].

N	Distância[62]		Energia (eV)
4	Si-O	0,40 nm	73
6	Si-Si	0,437 nm	57
10	Si-Si	0,54 nm	30

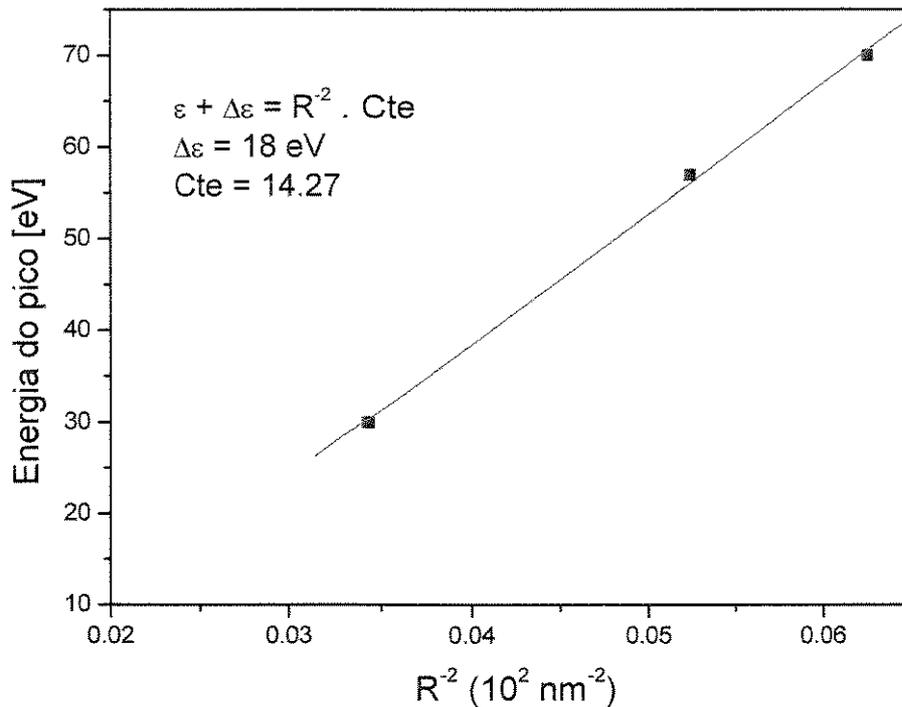


Figura 39. Correlação entre a energia das estruturas XANES e  $1/R^2$  no espectro da borda de absorção do Si-K na Figura 38 (a) para amostra de  $\text{SiO}_2$ . [60].

Embora a relação de Natoli não se cumpra, observa-se que existe a linearidade entre os pontos e que apresenta um deslocamento  $\Delta\varepsilon$ . Mesmo assim é possível associar três estruturas XANES com suas correspondentes distâncias interatômicas mantendo uma relação linear entre  $\varepsilon$  e  $1/R^2$ . Pode-se pensar que esta correspondência estaria relacionada com o fato de que as energias de relaxação e de correlação dos estados finais são diferentes nos espectros RAE e XANES. Como consequência disto, existe uma separação de 18 eV nas estruturas do espectro de absorção, quando são comparadas as duas metodologias [60].

Ainda assim, existe a similaridade entre o espectro RAE e XANES, é suficiente desde o ponto de vista da análise prática.

Na Figura 40 são apresentados os espectros de EXEFS para amostras de sílica germânia variando-se a concentração de  $\text{GeO}_2$  das amostras, e na Tabela 11 são apresentados as posições dos picos das oscilações.

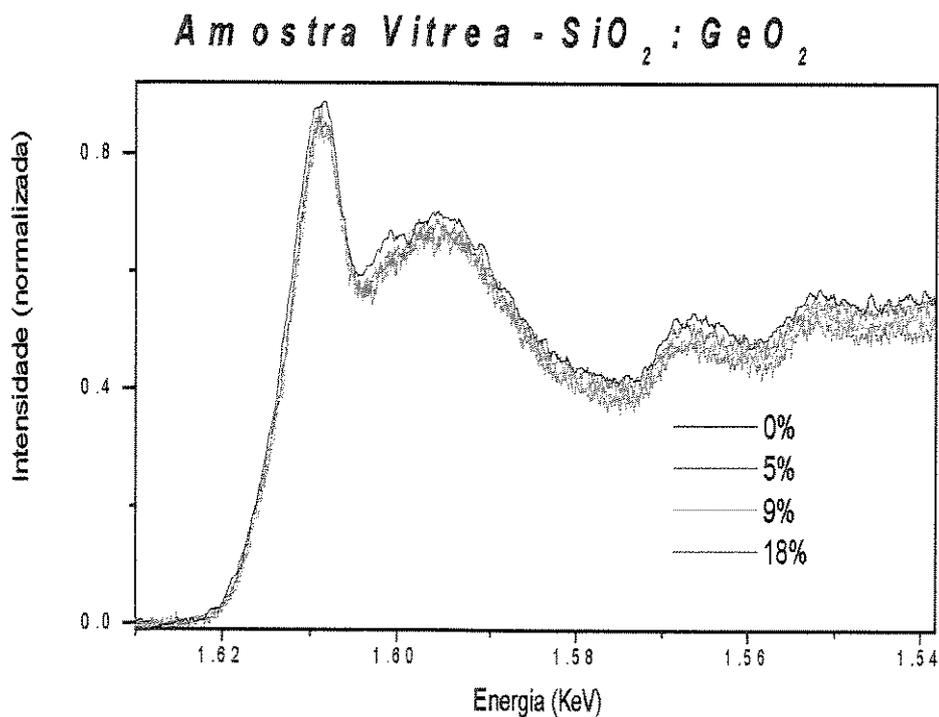


Figura 40. Espectro EXEFS de amostras de sílica-germânia com diferentes concentrações de  $\text{GeO}_2$ .

Tabela 11. Posicionamento dos perfiz da absorção no espectro de EXEFS para diversos valores de concentração de GeO<sub>2</sub> em sílica.

Porcentagem de GeO <sub>2</sub> (%wt)	Pico principal (KeV)	1°. pico (KeV)	2°. pico (KeV)	3°.pico (KeV)
0%	1,609	1,595	1,566	1,551
5%	1,609	1,595	1,566	1,551
9%	1,609	1,595	1,567	1,552
18%	1,609	1,595	1,568	1,553

#### 4.4.1. Procedimento de análise para os espectros de EXEFS.

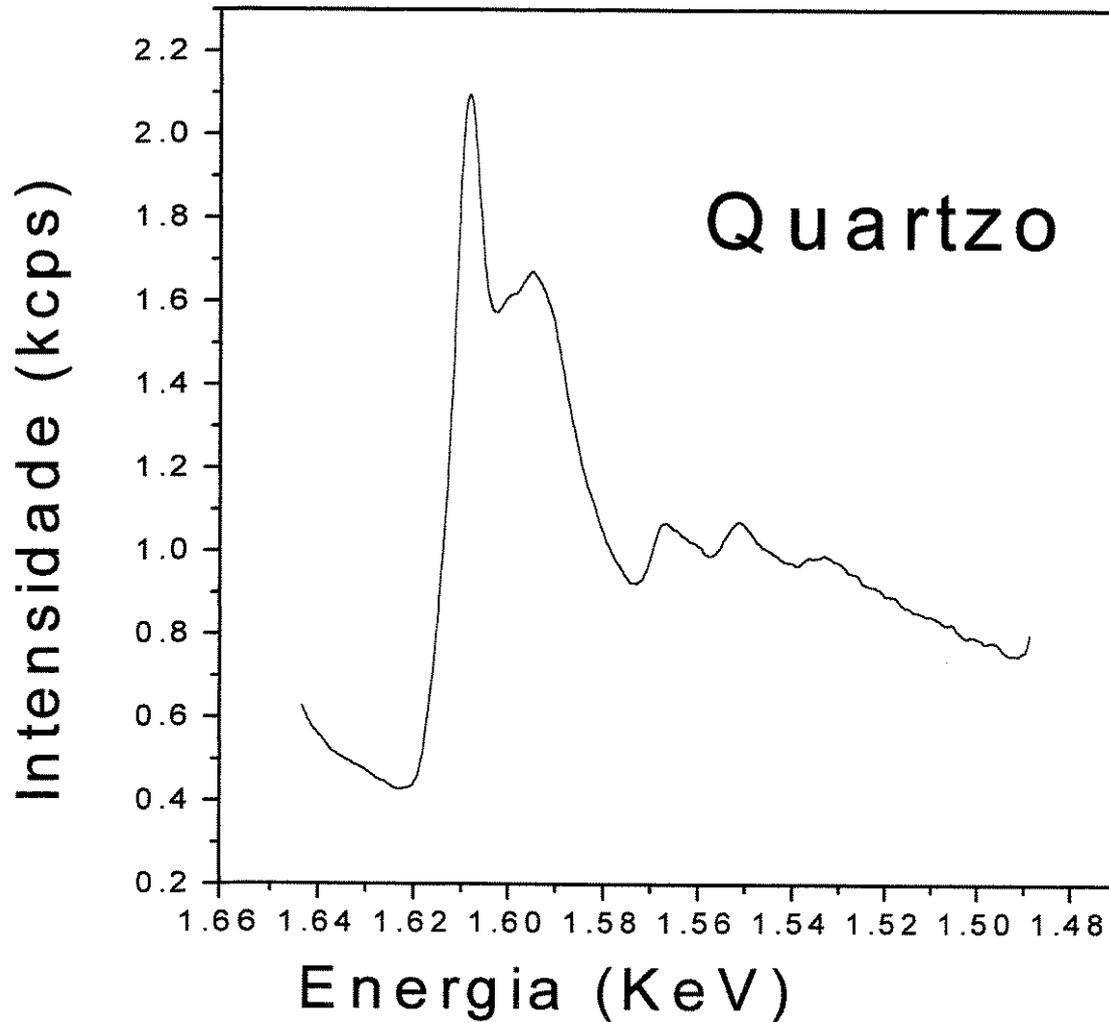


Figura 41. Espectro EXEFS obtido do quartzo no espectrômetro de raios-X.

Como foi citado anteriormente, uma das grandes vantagens da análise de EXAFS é a obtenção da função de distribuição radial (RDF) e do número de coordenação, e devido à similaridade dos espectros de EXAFS com os espectros de EXEFS, foi utilizado uma metodologia similar à utilizada nas análises de EXAFS, para análises dos dados obtidos. O procedimento adotado segue a seguinte seqüência:

### 1) Extração da linha de base

Os espectros de EXEFS podem estar normalizados para o pico a 1609 eV. Esta normalização serve apenas para uma análise qualitativa entre os espectros. Dos espectros de EXEFS obtidos, devem ser subtraídos a linha de base, usando como referência a parte anterior a borda de absorção, como mostra a Figura 42.

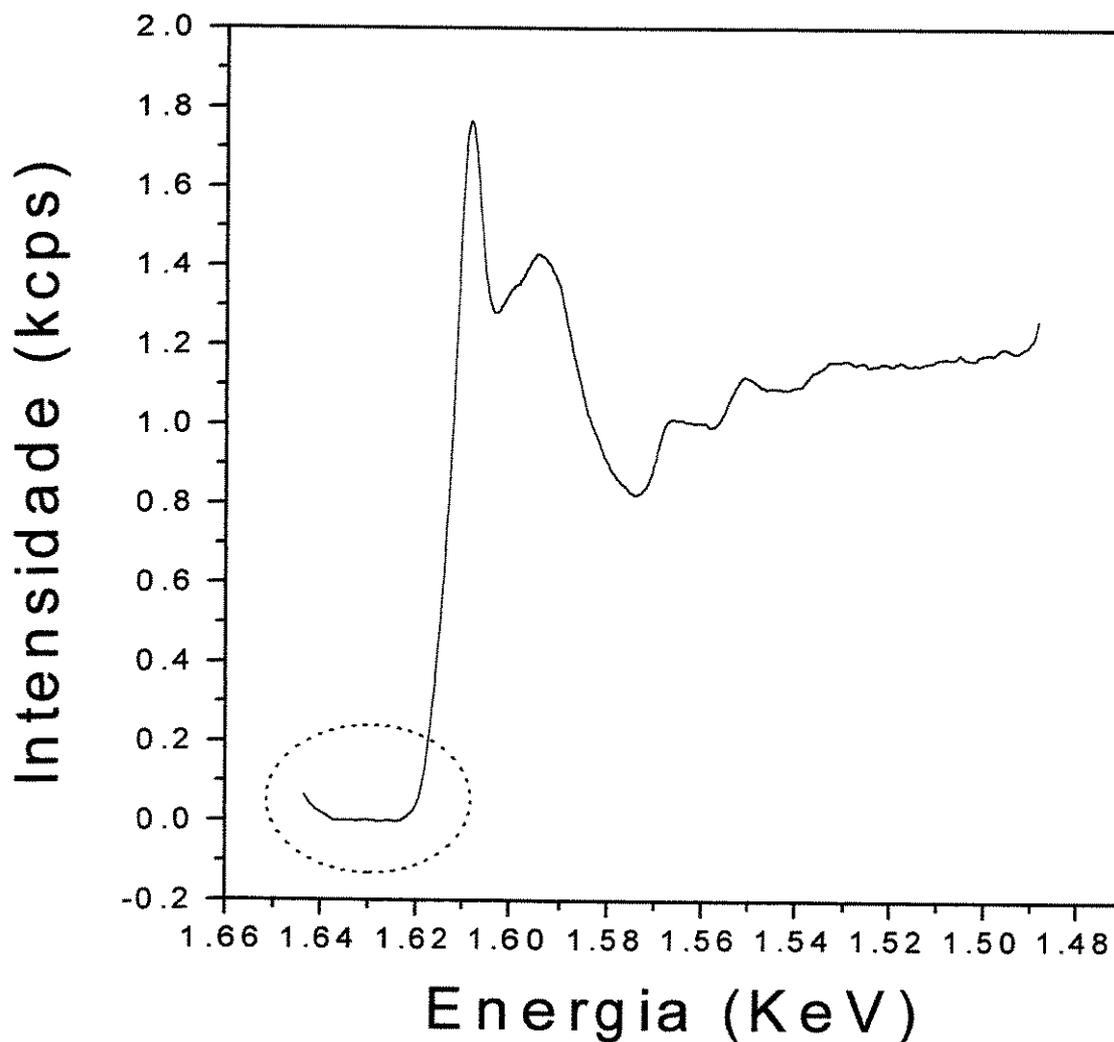


Figura 42. Espectro do quartzo na qual foi extraída a linha de base.

No espectro foi subtraída a linha de base, que compreende a faixa do espectro compreendido entre 1.639 eV e 1.624 eV.

## 2) Isolação do componente “oscilação” (função $\chi$ (eV))

A componente “oscilação” pode ser obtida experimentalmente através da equação:

$$\chi(eV) = \frac{\mu(eV) - \mu_o(eV)}{\mu_o(eV)}, \quad (19)$$

o símbolo  $\mu$  é designado para coeficiente de absorção; entretanto, para a análise de EXEFS, corresponderá a intensidade; o símbolo  $\mu(eV)$  corresponde aos dados experimentais e o símbolo  $\mu_o(eV)$  corresponde ao “smoothing” dos dados [63] ou a um polinômio de grau 4 ou 5 [64]. A Figura 43 apresenta o ajuste do polinômio de grau 4.

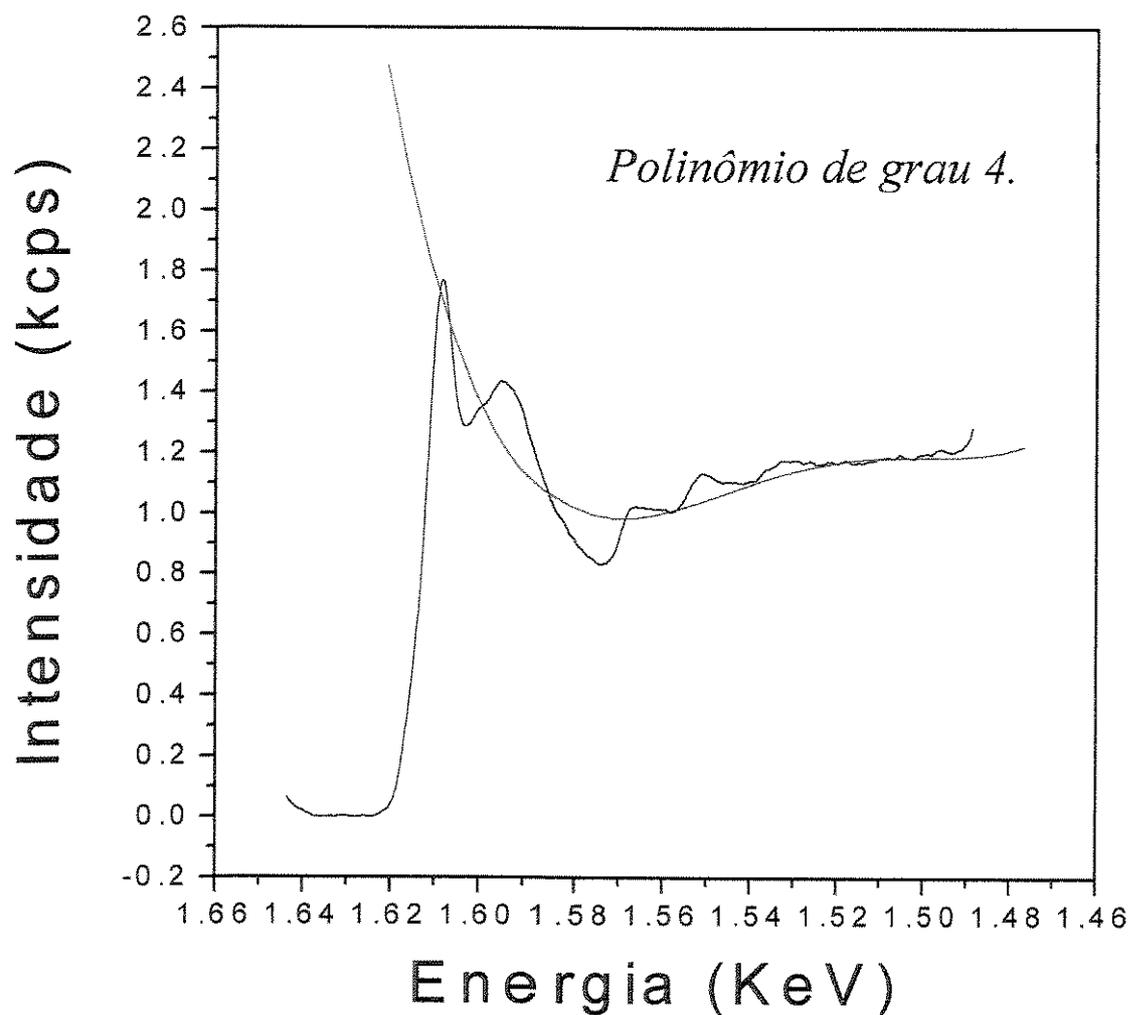


Figura 43. Ajuste de um polinômio de grau 4 para separar a componente oscilação.

### 3) Conversão de escala energia em vetor de onda(eV => k)

Kawai e Hayashi [52] sugeriram uma pequena alteração para o vetor de onda ou momento de injeção de elétron para o caso de EXEFS através da expressão:

$$k = \frac{\sqrt{2m(E_o - E)}}{\hbar}, \quad (20)$$

sendo:

$\hbar$ , a constante de Plank dividido por  $2\pi$ ,

m, a massa do elétron,

E, a energia em eV,

$E_o$ , constante com valor 1609 eV.

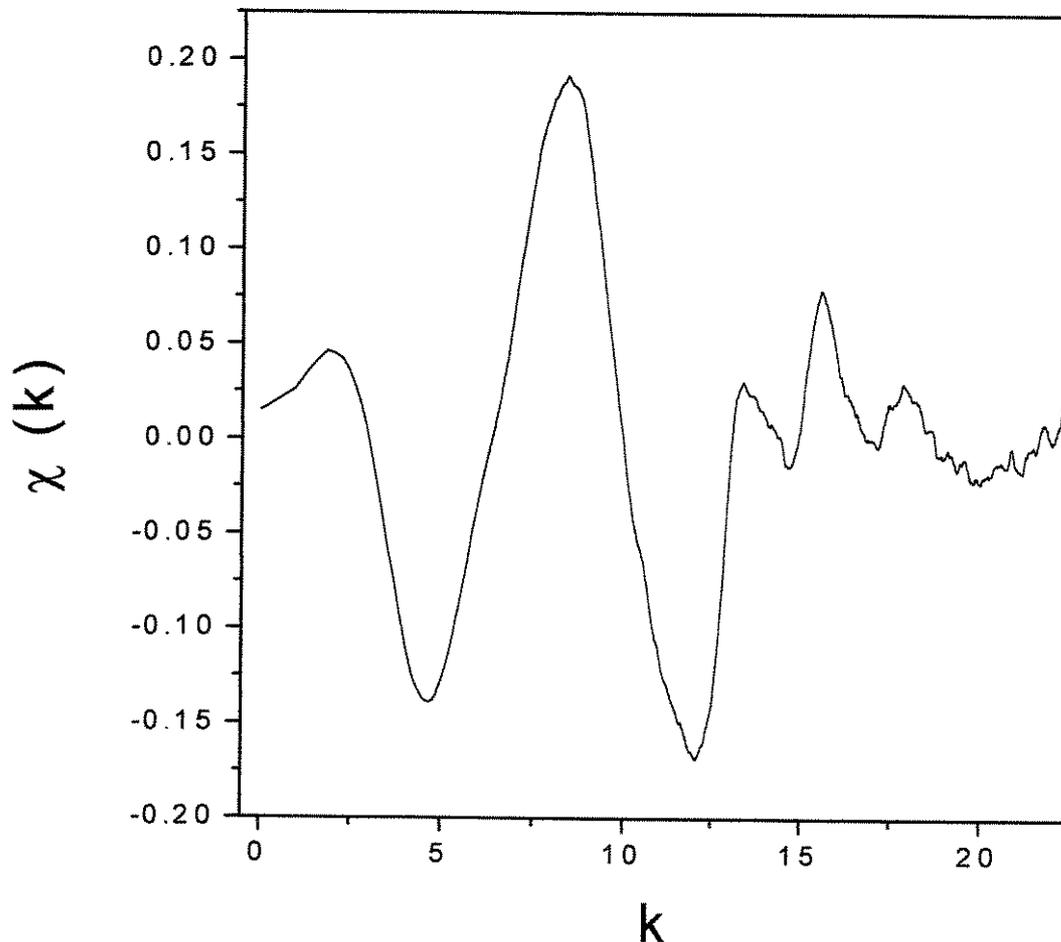


Figura 44. Componente oscilação  $\chi(k)$  pelo vetor de onda do elétron ejetado (k).

#### 4) Aplicação da transformada de Fourier

A aplicação da transformada de Fourier é o último passo para extrair a função de distribuição radial, Figura 45, sendo necessário para isso elaborar gráfico  $\chi(k)$  por  $k$  (Figura 44) para que seja aplicada a transformada de Fourier.

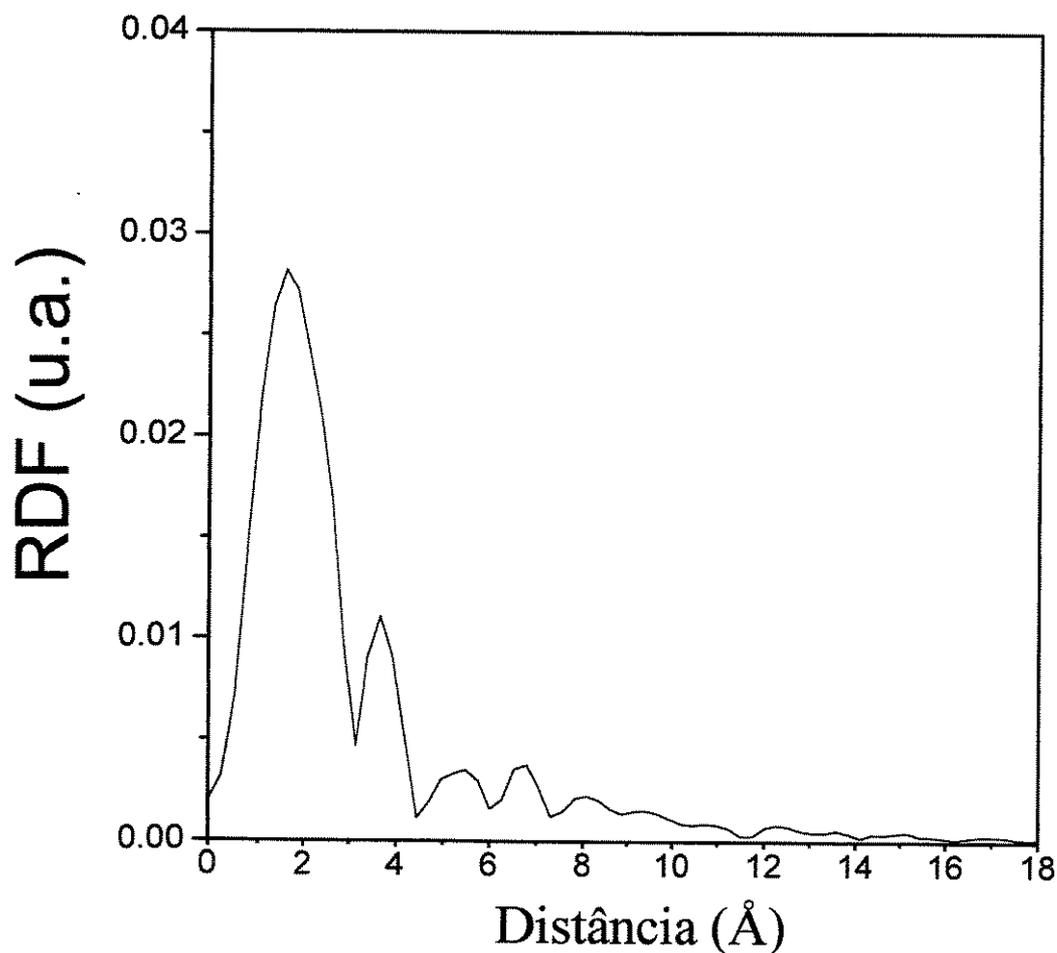


Figura 45. Função de distribuição radial para o quartzo.

Os dados obtidos e plotados no gráfico RDF (Figura 45) foram multiplicados por um fator 10 (nanômetro=>Angstrom). Todos os resultados foram tratados desta forma.

#### 4.4.2. Análise de amostras de sílica VAD

É interessante observar que a intensidade do primeiro vizinho é menor para a sílica vítrea indicando que o número de coordenação para o primeiro vizinho será menor. Este fenômeno é um indicativo de defeitos na estrutura, ocorrência de vacâncias, ou seja, falta de átomos de oxigênio na estrutura da sílica. A Figura 46 apresenta uma comparação dos espectros RDF para a sílica vítrea VAD e o quartzo cristalino.

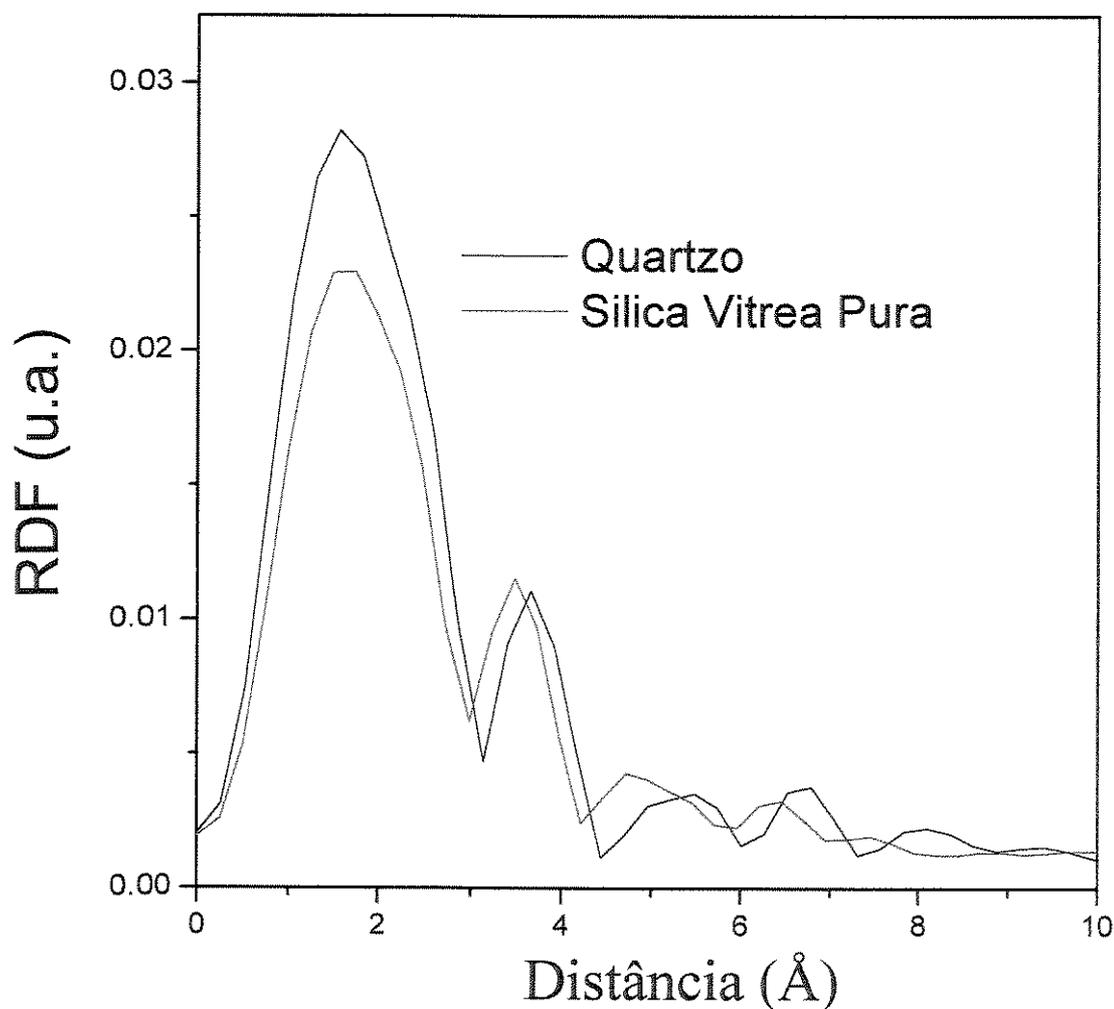


Figura 46. Comparação do espectro de RDF da sílica vítrea e o quartzo.

Em pesquisa desenvolvida por Yoshida et al [68], sobre vacâncias ou deficiências de oxigênio em sílica irradiada, foi verificado efeito similar, com aumento da distância da ligação Si-O do quartzo para a sílica fundida (1,61Å do quartzo para 1,62Å para a sílica), e diminuição do numero de coordenação (4,0 para o quartzo e 3,7 para a sílica).

Entretanto para a sílica produzida pelo processo VAD, o tetra-cloreto de silício sofre reações de hidrogenação e oxidação para formar a sílica, o que pode gerar defeitos na estrutura da sílica, podendo acrescentar hidrogênio na estrutura e centros deficientes de oxigênios (vacâncias).

Verificou-se através dos resultados de EXEFS a influência do GeO<sub>2</sub> na estrutura da sílica vítrea, acarretando mudanças nas distâncias interatômicas do Si-O e no segundo vizinho como pode ser observado nos dados da Tabela 12. Greegor et al [69] sugere que a mistura GeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, não seja simplesmente uma mistura física, e cita que pequenas frações de Ge podem se acomodar na estrutura da sílica vítrea, substituindo o Si, sem a separação de fase ou formação de cluster.

Tabela 12. Resultados obtidos para as amostra de SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> em termos da distância interatômica.

Concentração de GeO <sub>2</sub> (%wt)	Si-O	2º. vizinho
0%	1,66 Å	3,55 Å
5%	1,61 Å	3,23 Å
9%	1,60 Å	3,22 Å
18%	1,55 Å	3,20 Å

Entretanto no caso do VAD, as condições experimentais podem mudar radicalmente os centros deficientes de oxigênio no sistema  $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$  [70]. Medidas de EXEFS em amostras obtidas com diversos parâmetros de deposição estão sendo estudadas, que será objetivo das divulgações futuras publicações.

O fenômeno de substituição do átomo de silício pelo átomo de germânio e sua variação da distância interatômica que foi observada Greeger[69], poderia explicar a variação do segundo vizinho encontrado na técnica de EXEFS, considerando que o segundo vizinho observado na técnica de EXEFS seja o átomo de germânio, Greeger observou que a distância Ge-Si foi reduzida com o acréscimo de  $\text{GeO}_2$  de 3,21 Å (para amostras com 9,8% de  $\text{GeO}_2$ ) para 3,18 Å (para amostras com 24% de  $\text{GeO}_2$ ).

Os resultados obtidos na presente pesquisa estão bastante coerentes com os dados da literatura. No caso das amostras de sílica-germânia preparadas pelo método VAD as distâncias interatômicas do primeiro vizinho Si-O, e segundo vizinho Si-Si(Ge) diminuem gradativamente em função do aumento na concentração dos  $\text{GeO}_2$ , passando de 1,66Å para 1,55 Å (sílica pura – 18% em peso de  $\text{GeO}_2$ ) e 3,55 Å para 3,20Å (sílica pura – 18% em peso de  $\text{GeO}_2$ ), respectivamente.

## 5. Conclusões

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi aplicada com grande sucesso para a quantificação do germânio em preformas de sílica-germânia obtidas pela tecnologia deposição fase vapor (VAD). As principais vantagens no uso desta técnica foram: alta precisão, repetibilidade nas medidas, e a conveniência da natureza não-destrutiva do ensaio, que permite o acompanhamento da evolução de uma mesma amostra em diversos estágios de processamento.

Através desta técnica foi possível estudar o efeito de alguns dos principais parâmetros de deposição na formação do perfil de concentração de  $\text{GeO}_2$ . Verificou-se, por exemplo, que valores relativamente baixos da razão  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , tais como, 0,9 e 1,5 permitem uma eficiente taxa de deposição, e facilitam a dopagem no centro da amostra. A medida por FRX comprovou também que o perfil de concentração do germânio na preforma porosa não sofre alterações durante o processo de consolidação.

Dentre as metodologias utilizadas para preparação de amostras de “soot”, verificou-se que a técnica de usinagem da preforma porosa apresenta os resultados mais consistentes na quantificação do  $\text{GeO}_2$ , pois esta permite a compactação da amostra usando condições idênticas das amostras padrão.

Alguns dos recursos especiais do espectrômetro de fluorescência de raios-X utilizado neste trabalho, tais como elevada potência da fonte e alta resolução na medida da energia dos raios-X permitiu a aplicação da técnica de EXEFS (efeito Auger radiativo) para análise estrutural da preforma de sílica-germânia em nível atômico usando as raia do espectro K-LL do silício. A

variação das distâncias interatômicas do silício com os primeiros vizinhos (Si-O) e segundos vizinhos (Si-Si ou Si-Ge) revelaram uma forte dependência com a concentração de GeO<sub>2</sub> na preforma. Observou-se por exemplo, uma redução gradativa das distâncias Si-O com o aumento da concentração de GeO<sub>2</sub>, passando de 1,66 Å para 1,55 Å, para amostras de sílica pura e sílica-germânia com 18% em peso de GeO<sub>2</sub>, respectivamente, o que pode evidenciar a substituição do átomo de germânio em lugar do átomo de silício. A diminuição na intensidade da energia absorvida correspondente à interação Si-O, refere-se a um decréscimo no número de coordenação, que pode corresponder à ocorrência de centros deficientes de oxigênio na matriz de SiO<sub>2</sub>. Na presente pesquisa, os estudos pioneiros conduzidos por EXEFS em preformas de sílica-germânia permitiram um melhor entendimento da geração de defeitos causados pela presença de germânio na matriz de sílica, e conseqüentemente a sua correlação com novas propriedades da transmissividade e atenuação óptica, e do efeito de não-linearidade de segunda ordem (“SHG – Second Harmonic Generation”) em fibras ópticas e outros dispositivos fotônicos.

## 6. Sugestões

1. Aplicação da técnica de EXEFS em preformas de sílica-germânia fabricadas sob diversos parâmetros de deposição, desidratação e consolidação para avaliar os diversos tipos de defeitos relacionados com o fenômeno de Geração de Segundo Harmônico (SHG), tais como:

- (i) centros deficientes de oxigênio do germânio;
- (ii) monovacância de oxigênio neutro;
- (iii) centros de germânio substitucional ao átomo de silício.

2. Estudo detalhado sobre a influencia dos diversos parâmetros de desidratação na concentração de germânio.

## 7. Referências

- [1] “Optical-fiber designs evolve”, *Lightwave Special Reports*, Vol. 15, February, 1998.
- [2] Sarkar, A, “Trends in optical-fiber technologies” *Lightwave*, August 1999
- [3] T. Izawa, S.Sudo, F.Hanawa e S.Kobayashi, “Continuous fabrication process for optical fiber preform”(in Japan), *ECL Tech. J.* V. 26, n. 9, p.2531, 1979.
- [4] C. K. Suzuki, H. Shimizu, e D. Torikai, “Implantação da tecnologia VAD: preforma para fibras ópticas”, *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, A. Lindóia, 8-11 Dez/1996, v 1. pp.32-35
- [5] C.K.Suzuki, D.Torikai, E.H.Sekyia, D.Y.Ogata, M. Tomiyama, E.Ono, E.Gusken e R.F.Cuevas, “Fibras ópticas no Brasil: Inovação tecnológica usando o método VAD”, *Anais Sulmat2000*, Congresso de ciência de materiais, 12 à 16 de setembro de 2000, Joinville, pp. 172
- [6] Ogata, D.Y., Torikai, D., Sekiya, E.H., Shinohara, A.H., Smolka, F.M., Braga, R., Rocha, C.P., Pinho F.B., e Suzuki, C.K., “R&D on vitreous silica preform fabrication for optical fiber”, *Proceeding of the First Workshop on QITS: Material life-cycle in sustainable development*, Campinas 2 a 4 março de 1998, p. 69-78.
- [7] Sekiya, E.H.; Torikai, D; Gusken, E.; Ogata, D.Y.; Cuevas, R.F.; Suzuki, C.K., Crystalline and amorphous phases of GeO<sub>2</sub> in VAD silica-germania soot preform, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 228-232, 2000.
- [8] R.H.B. Jacon, D.Y.Ogata, M. Tomiyama, E.H. Sekiya, C.K. Suzuki, “Study of silica soot obtained by vapor phase deposition: effect of h<sub>2</sub>/o<sub>2</sub> ratio observed by SEM”, a ser publicado no anais do Micromat, 03 a 06 de Dezembro - São Pedro - SP

- [9] Cuevas, R.F., Sekiya, E.H., Barbosa, L.C., Torikai, D., Gusken, E., Ogata D.Y., e Suzuki, C.K., "Estudo da transformação da fase amorfa do GeO<sub>2</sub> em preformas porosas de sílica VAD", Anais Sulmat2000, Congresso de ciência de materiais, 12 à 16 de setembro de 2000, Joinville, pp. 146
- [10] "Fully Automated Sequential X-Ray Spectrometer System RIX 3100", The Rigaku Journal, Vol. 14, No. 11, pp. 37-45, 1997
- [11] de Boer, D.K.G., Borstrok, J.J.M., Leenaers A.J.G., and van Sprang, H.A., "How accurate is the fundamental parameter Approach? XRF analysis of Bulk and Multilayers", X-ray Spectrometry, v. 22, pp. 33-38, 1993.
- [12] T. Kominato, Y. Ohmori, N. Takato, H. Okazaki e M. Yasu, "Ring Resonators Composed of GeO<sub>2</sub> – Doped Silica Waveguides", J. of Lightwaves Technology Vol. 19, n °12, 1992.
- [13] Huang, Y.Y., Sakar, A., "Relationship between composition, density and refractive index for germania silica glasses", J. Non-crystalline solids, v. 27, pp. 29-37, 1978.
- [14] D.Y.Ogata, E.H.Sekyia, E.Gusken, M.Tomiyama, R.F. Cuevas, D. Torikai e C.K.Suzuki, "Estudo dos parâmetros de deposição na obtenção de preformas para fibras ópticas. Parte II: Sílica Dopada com GeO<sub>2</sub>" Anais Sulmat2000, Congresso de ciência de materiais, 12 à 16 de setembro de 2000, Joinville, pp. 162
- [15] Sanada, K., Moriyama, T., Inada K., "Chlorination and vaporization of GeO<sub>2</sub> component in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> porous preform in dehydration process by VAD method and spontaneous formation of SiO<sub>2</sub> cladding layer during the dehydration by selective vaporization of GeO<sub>2</sub>", Journal Non crystalline solids, v. 194, pp. 163-172, 1996.
- [16] T. Izawa and Sudo, "Optical Fiber: Materials and Fabrication", KTK Scientific Publishers/ Tokyo 1987.
- [17] Kawai, J., Hayashi, K., Okuda, K., Nisawa, A., "X-ray absorption Spectroscopy using X-ray fluorescence spectrometer", The Rigaku Journal, v. 15, n. 2, pp. 33-37.
- [18] K.J. Beales e C.R. Day "A review of glass fibres for optical communications", *Physics and chemistry of Glasses*, v. 21, n. 1, pp. 5-21, February 1980.
- [19] H. Murata, "Handbook of optical fibers and cables", Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 1988.

- [20] Chida, K., Hanawa, F., Nakahara M., e Inagaki, N., “Simultaneous dehydration with consolidation for VAD method”, *Electronics Letters* v. 15, n. 25, pp. 835-836, 6 December 1979.
- [21] Hayashi, S., Ariaki, Y. Arahori, T., Nakamura, T., Nanjoh T. e Shigematsu, T., “The Development of Synthetic Silica Glass by the VAD Method”, *The Sumitomo Search* n ° 44, pp.285-295, December 1990.
- [22] Hayashi, S., Arahori, T., Nakamura, T., Kawai, S., “Synthetic Silica Glass Substrates for thin film transistor devices”, *The Sumitomo Search*, n. 47, 1991.
- [23] Shimizu, H., Torikai, D., Suzuki, C. K., “VPD Bunner technology for optical fiber preform deposition”, *Proceeding of the first Workshop on QITS: Materials Life-cycle and Sustainable Development*, pp. 79-84, March 1998.
- [24] Torikai, D., Shimizu, H., Braga, R., Smolka, F., and Suzuki, C.K., “Construction and performance of various types of vitreous silica vapor-phase deposition burner for optical fiber”, a ser submetido à *Glass Technology*.
- [25] Suzuki, C.K., e Torikai, D., “Vitreous sílica processing by vapor phase deposition form optical fiber preform”, *Radiation effects & Defects in solids*, v. 147, pp. 55-66, 1998.
- [26] Tajima, K., Tateda, M., and Ohashi, M., “Viscosity of GeO<sub>2</sub>- Doped Silica Glasses”, *Jornaul of lightwave thecnology*, v. 12, n. 3, p.411-414, March 1994.
- [27] Y. Yamada, A. Takagi, I. Ogawa, M.Kawachi e M.Kobayashi “Silica-Based Optical waveguide on terraced silicon as hybrid Integration platform”, *Eletronics Letters* v. 29, n 5 pp. 444-445, March 1993.
- [28] Yamauchi, R., Miyamoto, M., Abiru, T., Nishide, K., Ohashi, T., Fukuda, O., Inada, K., “Design and Performance of Gaussian-Profile Dispesion-Shited Fiber Manufacture by VAD Process”, *J. of Lightwave Tech. V. LT-4, n.8* , p. 997-1004, 1986.
- [29] Miyamoto, M., Abiru, T., Ohashi, T., Yamauchi R. e Fukuda, O., “Gaussian profile dispersion shifted fibers mede by VAD method”, *IOOC-ECOC '85*, pp.193-196.
- [30] Sudo, S., “Studies on the Vapor-Phase Axial Deposition Method for optical fiber fabrication”, *Tokyo Univ. (1982), Ph. D. Thesis.*

- [31] Sekiya, E. H., Torakai, D., Ogata D. Y., e Suzuki, C. K., “Influencia da atmosfera de tratamento na consolidação de preformas porosas de sílica VPD” submetido A.B. Cerâmica.
- [32] Edahiro, T., Kawachi, M, Sudo S., and Takata H., “OH-Ion Reduction in V.A.D. Optical fiber”, *Eletronics Letters*, V. 15, N. 16, 1979.
- [33] Awazu, K., Kawazoe, H., Muta, K., Ibuki, T., Tabayashi, K., and Shobatake, K., “Characterization of silica glasses sintered under Cl<sub>2</sub> ambients”, *J. Appl. Phys.* 69 (4), February 1991.
- [34] Sekiya, E., Torikai, D., Tomiyama, M. e Suzuki, C.K., “Processo de desidratação da preformas VAD”, a ser preparado.
- [35] 'Practical X-ray Spectrometry", R. Jenkins e J.L. de Vries, Philips Technical Library, Second edition 1969.
- [36] “Análise químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X”, Rigaku Industrial corporation Application Laboratory.
- [37] “Spectrochemical Analysis by X Ray Fluorescence”, Rudolf O Muller, Plenum Press, New York 1972.
- [38] Sherman, J., "The theoretical derivation of fluorescent X Ray intensities form mixtures", *Spectrochemica Acta*, v. 7, pp. 283-306, 1955
- [39] Shiraiwa T., and Fujino, N., “Theoretical Calculation of Fluorescent X-ray Intensities in Fluorescent X-ray Spectrochemical Analysis”, *Jpn. J. Appl. Phys.* V.5, p. 886, 1966.
- [40] Gilfrich J.V. and Birks, LS., "Spectral distribution of X Ray tubes for quantitative X Ray fluorescence analysis", *Analytical Chemistry*, v. 40, pp. 1077-1080, 1968.
- [41] Criss, J.W., and Birks, L.S., “Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectronetry: Empiral coefficients vs. Fundamental Parameters”, *Analytical Chemistry*, v 40, pp. 1080-1086, 1968.
- [42] Kohno, H., Murata, M., Morimoto, I., Arai, T, *Japan Adv. X-ray Anal.*, v. 19, 307, 1988
- [43] Kataoka, Y., “Standarless X-ray fluorescence spectrotry (Fundamental Parameter method using sensitivity library)” *TheRigaku Journal*, v.6, n. 1, pp. 33-39, 1989.

- [44] Etourneau, J., "X-ray Absorption Spectroscopy: A Complementary Tool for Structural and Electronic Characterization of Solids", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 19, n.1, 5-21, 1998.
- [45] Penner-Hahn, J.E., "X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry", *Coordination chemistry review*, v. 190-192, pp. 1101-1123, 1999.
- [46] Joe Wong, "Diffraction Methods", *Cap.: Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, p.407-419.
- [47] Meitzner, G., "Experimental aspects of X-ray absorption spectroscopy", *Catalysis Today*, v. 39, p. 281-291, 1998.
- [48] Fujikawa, T., Kawai, J., "Theory on extended X-ray emission Spectra", *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 68, pp. 4032-4036, 1999
- [49] Kawai, J., "Theory of radiative Auger effect – an alternative to X-ray absorption spectroscopy" *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.*, 101-103, pp. 847-850, 1999
- [50] Kashiwakura, T., Arai, H., Kozuka, N., Odagawa, K., Yokohama, T., Kamata, A., Nakai, S., "Soft X-ray resonant Raman and resonant Auger spectra in Si-K absorption edge", *J. Electron Spectroscopy Relat. Phenom*, 79, pp. 207-210, 1996.
- [51] Tanuma, S., Nishio, M., "Al K-edge extended fine structure in X-ray emission of aluminum metal and aluminum oxide measured by na electron probe microanalyzer(EPMA)", *Spectrochimica Acta Part B*, v. 53, pp. 505-507, 1998.
- [52] Kawai, J., Hayashi, K., "Extended X-ray emission fine structure (EXEFS)", *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 92, pp 243-245, 1998.
- [53] Hayashi, K., Kawai, J., Awakura, Y., "Extended fine structure in characteristic X-ray fluorescence: a novel structural analysis method of condensed systems", *Spectrochimica Acta part B*, v. 52, 2169-2172, 1997.
- [54] "Analise Químicas por Espectrometria de Fluorescencia de Raios X", Rigaku Industrial corporation Application Laboratory.
- [55] "Instruction Manual", Rigaku Industrial Corporation, Osaka Japan.
- [56] Wood, D.L., Potkay, E. Clark, H.R. e Kometani, T.Y., "Characterization of torch-deposited silica for light-guide preform", *Applied Spectroscopy*, v. 42, n. 2, pp. 299-304, 1988.

- [57] Potkay, E., Clark, H.R., Smyth, I.P., Kometani, T.Y., e Wood, D.L., "Characterization of soot from multimode vapor-phase axial deposition (VAD) optical fiber preform", *J. of Lightwave technology*, v.6, n. 8, pp. 1338-1347, 1988.
- [58] Cuevas, R.F., Gusken, E., Sekiya, E.H., Ogata, D.Y., Torikai, D., Suzuki, C.K., "Effect of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ratio on the GeO<sub>2</sub> concentration profile in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> glass performs prepared by vapor-phase axial deposition", *Jounal. Noun-cristalline Solids*, v. 273, p. 252-256, 2000.
- [59] Pratsinis, S.E., Vemury, S., "Particle formation in glass: a review", *Powder Technology*, v. 88, pp.267-273, 1996.
- [60] Cuevas, R.F.; Gusken, E.; Sekiya, E..H.; Suzuki, C. K., "Espectroscopia de absorção pela técnica de fluorescência de raios-X: aplicação em sílica dopada com germânio", a ser publicado nos Anais do 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, 3 a 6 de dezembro de 2000, São Pedro – SP
- [61] Natoli, C. R., in *Proceeding of the International Conference Frascati, Italy, 1983*, Springer Series in Chemical Physics, vol 27, pag. 43.
- [62] Bart, F., Jollet, F., Duraud J. P., Douillard L., "Electronic Structure of  $\alpha$ -Quartz", *Phys. Stat. Solid (B)*, v. 176, pp. 11-24, 1993
- [63] Kawai, J., Takahashi, H., "Si x-ray absorption near edge structure (XANES) of Si, SiC, SiO<sub>2</sub>, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> measured by an electron probe X-ray microanalyzer (EPMA)", *Spectrochim. Acta B*, v. 54, pp. 231-234, 1999.
- [64] Ito, Y., Winkler, D., Jain, H., Williams, D.B., "Application of extended energy loss fine structure in determining the structure of amorphous SiO<sub>2</sub>", *J. Non-Crystalline Solids*, v. 222, pp. 83-93, 1997.
- [65] Sayers, D.E., Stern, E.A., Lytle, F.W., "New technique for investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray Absorption Fine Structure", *Physical Review Letters*, v. 27, n. 18, p.1204-1207, 1971
- [66] Huff, N.T., Demiralp, E., Çagin, T., Goddard III, W.A., "Factor affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structure", *J. Non-cristalline solids*, v.253, pp. 133-142, 1999.
- [67] Mozzi, R.L., Warren, B.E., "The Structure of vitreous silicas", *Journal Appl. Cryst.* V. 2, pp. 164-172, 1969.

- [68] Yoshida, T., Yoshida, H., Hara, T., Ii, T., Okada, T., Tanabe, T., "Xafs study on silica glass irradiated in a nuclear reactor", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 166-167, pp483-489, 2000.
- [69] Greigor, R.B., and Lytle, F.W., "Determination of the structure of GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses by exafs and X-ray Scattering", J. Non-crystalline solids, v. 89, p.311-325, 1987.
- [70] Takahashi, M., Fujiwara, T., Kawachi, T., e Ikushima, A.J., Appl. Phys. Letter, v. 71, p. 993, 1997.

