

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Claudia Carvalho

Nunes E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 25 / 02 / 2008

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Propriedades Estruturais do Material Vítreo
Sílica-Titânia Produzido pelo Método do
Aerosol em Chama**

Autor: **Claudia Carvalho Nunes**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

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

N922p Nunes, Claudia Carvalho
Propriedades estruturais do material vítreo sílica-
titânia produzido pelo método do aerosol em chama /
Claudia Carvalho Nunes. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

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

1. Materiais nanoestruturados. 2. Vapor - Deposição.
3. Microscopia eletrônica de transmissão. 4. Raios X –
Difração. 5. Índice de Refração. 6. Absorção de raios X
próximo à estrutura da borda. I. Suzuki, Carlos Kenichi.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Structural properties of silica-titania vitreous material produced
by flame aerosol method

Palavras-chave em Inglês: Flame aerosol, Sílica-titania, X-ray diffraction,
Transmission electron microscopy, X-ray absorption
near-edge structure, Refractive index

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Paulo Roberto Mei, Armando Hideki Shinohara

Data da defesa: 25/02/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

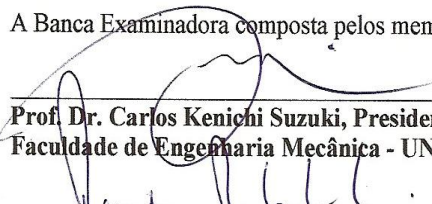
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADEMICO

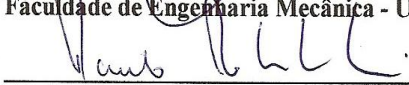
**Propriedades estruturais do material vítreo
sílica-titânia produzido pelo método do aerosol
em chama**

Autor: **Claudia Carvalho Nunes**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

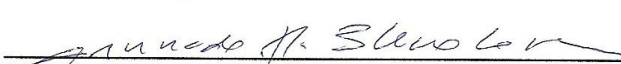
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Prof. Dr. Armando Hideki Shinohara
Universidade Federal de Pernambuco - Recife

Campinas, 25 de fevereiro de 2008.

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família e amigos pelo apoio incondicional e colaboração, imprescindíveis para o início e conclusão deste trabalho.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais e irmão pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, que me mostrou os caminhos a serem seguidos.

Aos colegas Eduardo Ono e Dr. Edmilton Gusken pelas valiosas discussões.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Fotônicos (LIQC), Adam A. S. Lutkus, Alan C. Mercado, Bernardo M. Meirelles, Danilo L. Dalmon, Eric Fujiwara, Henrique G. E. Souza, Juliana S. Santos, Rafael T. Takeishi pelos momentos agradáveis e pela amizade.

Ao colega Cláudio R. Silveira pelo apoio técnico laboratorial.

À colega Rita H. B. Jacon por conduzir as medidas de FRX.

A todos os professores e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Ao LNLS e ao Photon Factory, pela disponibilização de equipamentos e infraestrutura.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

*“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice.
Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã”.*
(Leonardo da Vinci)

Resumo

NUNES, Claudia Carvalho, *Propriedades estruturais do material vítreo sílica-titânia produzido pelo método do aerosol em chama*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 62 p. Dissertação (Mestrado).

O sistema binário sílica titânia, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, apresenta grande interesse tecnológico devido as suas propriedades: ultra-baixo coeficiente de expansão térmico e alto índice de refração. As propriedades são dependentes da quantidade de dopante presente no material. A $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ é usada na indústria de componentes fotônicos, tais como, lentes, micro-lentes, espelhos e fibras ópticas especiais. Um importante material óptico para litografia no extremo ultravioleta (EUVL) é caracterizado por concentrações próximas a 8 % em peso de TiO_2 , com estrutura amorfa e transparente num amplo espectro da região UV, visível e IV. A indústria óptico-eletrônica necessita de fibras ópticas sensoras com alto índice de refração. Este tipo de fibra pode ser obtido através da fabricação de uma fibra de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Amostras com concentrações que variam de 1 a 14 % em peso TiO_2 fabricadas pelo método do aerosol em chama foram caracterizadas quanto a suas propriedades estruturais e ópticas. As amostras com concentrações superiores a 7,5 % em peso apresentaram-se translúcidas ou opacas, e com estrutura octaédrica segundo dados de XANES (Absorção de Raios-X próximo à estrutura da borda). A difração de raios-X identificou a fase anatásio da titânia como estrutura octaédrica. Através de tratamentos térmicos a altas temperaturas em chama ($> 1500\text{ }^\circ\text{C}$) obtivemos amostras transparentes no visível, amorfa, contendo 8,2 % em peso. Foi obtido um material com índice de refração de 1,48 para concentração de 10 % em peso de TiO_2 . Portanto a $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ é viável para a fabricação de uma fibra com alto índice de refração.

Palavras-chave

Aerosol em chama, sílica-titânia, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, absorção de raios-X próximo à estrutura da borda, índice de refração.

Abstract

NUNES, Claudia Carvalho, *Structural properties of silica-titania vitreous material produced by flame aerosol method*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 62 p. Dissertação (Mestrado).

The binary $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ system presents a great technological importance due to its special properties: ultra low thermal expansion and high refractive index. The properties depend on the amount of dopant present in material. The $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ is used for the components of photonic industries, such as lenses, mirrors and special fiber optics. As an important optical material for extreme ultraviolet lithography (EUVL), it is characterized by concentrations of ~ 8 wt. % of TiO_2 , with amorphous structure and transparent for a large UV, visible and IR spectra. The optoelectronic industries needs optical fiber sensor that presents high refractive index. This kind of fiber can be produce by $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ fiber production. Samples with concentrations varying in the range 1 to 14 wt. % TiO_2 made by flame aerosol technique were characterized in terms of structural and optical properties. As-consolidated samples with concentrations up to 7.5 wt. % TiO_2 presented itself translucent or opaque with octahedral structure, according to XANES data (X-ray absorption near-edge structure). The anatase phase of titania was identified by X-ray diffraction patterns. However, by high temperature flame heat treatments (> 1500 °C), it was possible to obtain transparent $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ materials in the visible range with concentration up to 8.2 wt. % TiO_2 . The material presents refractive index 1.48 with concentration about 10 wt. % TiO_2 . Therefore $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ is feasible to fibers fabrication with high refractive index.

Key-words

Flame aerosol, silica-titania, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray absorption near-edge structure, refractive index.

Índice

Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xiv
Nomenclatura.....	xv
1. Introdução.....	01
2. Fundamentos.....	03
2.1. Óxidos binários SiO ₂ -TiO ₂	03
2.2. Titânio (Ti) e óxido de titânio (TiO ₂).....	07
2.3. Vidros transparentes de SiO ₂ -TiO ₂	08
2.4. Deposição axial em fase vapor (VAD).....	09
2.5. Caracterização dos materiais.....	11
2.5.1 Difração de Raios X (DRX).....	12
2.5.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	12
2.5.3. Espectroscopia da estrutura fina de absorção (XAFS).....	13
2.5.4. Espectrofotometria de Absorção Óptica na região UV-VIS-NIR.....	15
2.5.5. Índice de Refração.....	16
2.5.6. Microscópio eletrônico de transmissão (MET).....	17
3. Materiais e Métodos.....	19
3.1. Preparação de Amostras.....	20
3.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	20
3.3. Difração de Raios-X (DRX).....	21
3.3.1. Análise de Sensibilidade de detecção.....	22
3.4. Espectroscopia da estrutura fina de absorção (XAFS).....	26
3.5. Espectrofotometria de Absorção Óptica na região UV-VIS-NIR.....	27
3.6. Índice de Refração.....	27
3.7. Microscópio eletrônico de transmissão (MET).....	28
4. Resultados e Discussão.....	29

4.1. Efeito da dopagem na opacidade.....	29
4.1.2 Efeitos da cristalização na opacidade.....	32
4.1.2.1. Cristalização em amostras porosas.....	37
4.1.3. Efeitos da temperatura na opacidade.....	42
4.2. Estrutura do material: XAFS.....	46
4.3. Transmitância UV-VIS-NIR.....	50
4.4. Índice de Refração.....	52
5. Conclusões.....	54
5.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	55
6. Trabalhos Publicados (2006-2008).....	56
Referências Bibliográficas.....	57

Lista de Figuras

Figura 2.1. Expansão térmica (ppm) em função da temperatura para sílica dopada com titânia em diferentes proporções [DAVIS, 2003].....	04
Figura 2.2. Índice de refração em função da concentração dos dopantes [MURATA, 1988].....	06
Figura 2.3. Principais estruturas da TiO_2 : anatásio, rutilo e brucita [NETO, 2006].....	07
Figura 2.4. Diagrama de fase do sistema SiO_2 - TiO_2 [EDAHIRO et al., 1980].....	10
Figura 2.5. Difração de raios X (Lei de Bragg).....	12
Figura 2.6. Esquema dos fundamentos de FRX: (a) efeito fotoelétrico, onde $h\nu$ é a energia contida na radiação eletromagnética originada na fonte de excitação e (b) a emissão de raios X provenientes de transições eletrônicas subseqüentes.....	13
Figura 2.7. Esquema das transições eletrônicas que ocorrem no experimento de XAFS.....	14
Figura 2.8. Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios X. Espectro de absorção da borda K do Ti para amostra comercial de TiO_2 (Sigma-Adrich Titanium(IV) oxide, 99.99%, rutilo).....	15
Figura 2.9. Esquema de medição de índice de refração de amostra bulk.....	16
Figura 2.11. Relação da intensidade detectada em função do ângulo para amostra de SiO_2 - TiO_2	17
Figura 3.1. (a) Equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios-X e (b) porta amostra que permite deslocamento na extensão da amostra.....	21
Figura. 3.2. Equipamento de difração de raios X.....	21
Figura 3.3. Difrátogramas das amostras de SiO_2 VAD e TiO_2 Padrão comercial.....	23
Figura 3.4. Difrátogramas das amostras de SiO_2 VAD e TiO_2 VAD.....	24
Figura 3.5. Nível de cristalização das amostras de SiO_2 VAD + TiO_2 VAD.....	25
Figura 3.6. Nível de cristalização das amostras de SiO_2 VAD + TiO_2 Padrão comercial.....	25
Figura 3.7. Linha de luz BL9-A no Photon Factory (Japão).....	26
Figura. 3.8. Espectrofotômetro de absorção óptica UV-VIS-NIR.....	27
Figura 3.9. Refratômetro Metricon modelo 2010: (a) prisma e (b) acoplador pneumático.....	28
Figura 3.10. Microscópio eletrônico de transmissão (MET) Carl Zeiss CEM 902.....	28

Figura 4.1. Imagem das amostras consolidadas.....	31
Figura. 4.2. Perfil de dopagem das amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	31
Figura. 4.3. Difratoograma da amostra de sílica pura e da amostra amorfa de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	32
Figura. 4.4. Difratoograma da TiO_2 pura depositada (anatásio) e da TiO_2 comercial (rutilo).....	33
Figura. 4.5. Difratoogramas das amostras opacas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$: (a) amostra com 7,5 % em peso de TiO_2 ; (b) 8,2 % em peso; (c) 9,3 % em peso; (d) 10,9 % em peso; (e) 11,7 % em peso; (f) 14,1 % em peso.....	34
Figura. 4.6. Perfil do pico principal de anatásio nas amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ consolidadas.....	35
Figura. 4.7. Difratoograma das regiões opacas que apresentam estrutura amorfa.....	36
Figura 4.8. Difratoograma de raios X na região de baixo ângulo.....	37
Figura 4.9. Difratoograma das amostras porosas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$: (a) 9.7 % em peso de TiO_2 , (b) 12 % em peso, (c) 13.7 % em peso e (d) 22.8 % em peso.....	38
Figura 4.10. Micrografias de MET: (a) amostra com 1 % em peso de TiO_2 , (b) amostra com 9.7 % em peso sem contraste e (c) com contraste de energia.....	39
Figura 4.11. Micrografias de MET: (a) amostra com 14 % em peso de TiO_2 e (b) amostra com 22 % em peso, seus respectivos contrastes (c) e (d).....	40
Figura 4.12. Microdifrações das amostras com (a) 1 e (b) 22 % em peso de TiO_2	41
Figura 4.13. Amostras tratadas termicamente direto em chama contendo (a) 10 % em peso de TiO_2 (ST027-IT) e (b) 8.2 % em peso de TiO_2 (ST035-IT).....	42
Figura 4.14. Amostra ST049-IT tratada termicamente acima de 1600 °C.....	43
Figura 4.15. Difratoogramas de raios X das amostras ST035-I e IT para diferentes regiões: (a) região do centro e (b) região da borda.....	43
Figura 4.16. Difratoogramas de raios X das amostras ST027I para diferentes regiões: (a) região da borda e (b) região do centro. A amostra ST027IT apresenta (a) região do centro e (b) região da borda.....	44
Figura 4.17. Difratoogramas de raios X das amostras ST049I-IT para diferentes regiões: (a) região escura; (b) região da intermediária e (c) região opaca.....	44
Figura. 4.18. Perfil de dopagem após tratamento térmico na chama.....	45
Figura 4.19. Espectro de XANES do anatásio (TiO_2) e Ba_2TiO_4 , sendo íon de titânio Ti(IV) [ALMEIDA, 1997].....	46
Figura 4.20. Espectro de XANES para amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	47

Figura. 4.21. Fração das estruturas tetraedral e octaedral presentes nas amostras.....	48
Figura 4.22. Transmitância das amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	51
Figura 4.23. Comprimento de onda de corte em amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	52
Figura 4.24. Índice de refração do vidro sílica-titânia em função da fração molar de TiO_2	53

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Sílica titânia preparada para teste de sensibilidade de detecção.....	22
Tabela 4.1 – Composição e descrição dos vidros de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	30
Tabela 4.2 – Identificação das fases presentes na TiO_2 pura depositada e na TiO_2 comercial.....	33
Tabela 4.3 – Valores de NC ou CN – número de coordenação.....	49

Nomenclatura

SiO_2 – óxido de silício ou sílica

TiO_2 – óxido de titânio ou titania

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ – sílica-titânia

EUVL – litografia no ultravioleta extremo (“extreme ultraviolet lithography”)

CTE – coeficiente de expansão térmica (“coefficient-of-thermal-expansion”)

DRX – Difração de Raios-X

FRX – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

XAFS – Espectroscopia da estrutura fina de absorção (“X-ray absorption fine structure”)

UV-VIS-NIR – Ultravioleta – Visível – Infravermelho próximo

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

VAD – Deposição axial em fase vapor (“Vapor-phase Axial Deposition”)

GeO_2 – óxido de germânio ou germânia

SiCl_4 – tetracloreto de silício

TiCl_4 – tetracloreto de titânio

XANES – Absorção de Raios-X próximo à estrutura da borda (“X-ray absorption near-edge structure”)

EXAFS – Absorção de Raios-X na estrutura final (“Extended X-ray Absorption Fine Structures”)

Capítulo 1

Introdução

O sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (sílica-titânia) é de grande importância tecnológica, pois apresenta propriedades interessantes para a indústria óptica. Suas principais propriedades são o ultra-baixo coeficiente de expansão térmica (CTE) e o alto índice de refração [IWAHASHI & KOIKE, 2004]. Desde a década de 60 a Corning Incorporated tem investido em materiais vítreos como o ULE[®] Glass um vidro a base de sílica (SiO_2) dopada com titânia (TiO_2) que apresenta estas propriedades que são importantes para fabricação de lentes e espelhos para aplicação na litografia no ultravioleta extremo (EUVL) ou setor aeroespacial, como no caso dos telescópios Hubble ou Gemini [HDRINA, 1999]. Tais propriedades da $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ podem ser controladas pela adição de titânia no material.

Outras aplicações ocorrem na indústria de componentes ópticos tais como, filtros ópticos, guia óptico de ondas planares, fibras ópticas e etc. Fibras sensoras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ tem agregado grande interesse por sua capacidade de identificar padrões de combustíveis, pois podem apresentar índices de refração superiores a 1,50 [SUZUKI, 2007; GUSKEN, 2007].

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais e ópticas do vidro $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e relacioná-las com a concentração de titânia em busca de um material que apresente um alto

índice de refração. Este trabalho também se dedicou a obter amostras que apresentassem transparência no visível através de tratamento térmico direto em chama.

Para tal, as amostras foram caracterizadas através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia da estrutura fina de absorção (XAFS), Espectrofotometria de Absorção Óptica na região UV-VIS, Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas de índice de refração.

As amostras utilizadas neste estudo foram confeccionadas pelo método VAD (Vapor-phase Axial Depositon) presente no LIQC (Laboratório de Materiais Fotônicos – UNICAMP – FEM – DEMA) como sendo parte do trabalho de doutorado desenvolvido pelo aluno Eduardo Ono. Portanto não é objetivo deste trabalho buscar melhorias no processo em função dos resultados obtidos pelo estudo das propriedades apresentadas pelo material.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1. Óxidos binários $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Os óxidos binários $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ são um dos mais importantes sistemas vítreos para aplicações na indústria óptica e fotônica, devido as suas propriedades de ultra-baixo coeficiente de expansão térmica (CTE) e índice de refração. Estas propriedades podem ser ajustadas através do controle da quantidade de TiO_2 presente no material [DAVIS Jr., 2003; SANDSTROM, 1980].

Devido ao seu ultra-baixo CTE o sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ é utilizado na confecção de componentes ópticos (lentes, micro-lentes e espelhos) por resistir a grandes variações de temperatura apresentando estabilidade dimensional [ZHU & KOSUGI, 1996]. Também é utilizado para obtenção de filmes finos com propriedades anti-reflexo, no revestimento de lentes especiais [HUANG & TIONG-HO, 2005; KARTHIKEYAN & ALMEIDA, 2001; Y-ZHANG et al., 1994; ATIK & ZARZYCKI, 1994] ou na construção de lentes com índices de refração com as mesmas propriedades [GONÇALVES, 2000]. A sílica titânia também é utilizada como catalisador e materiais suporte para catalisadores [GAO & WACHS, 1999; ANDERSON & BARD, 1995 e 1997].

Na Figura 2.1 podemos observar a relação entre a quantidade de TiO_2 e a expansão térmica. Para faixa de temperatura de 0 a 200 °C a concentração de 7,5 % em peso de TiO_2 apresenta valores mais próximos de zero.

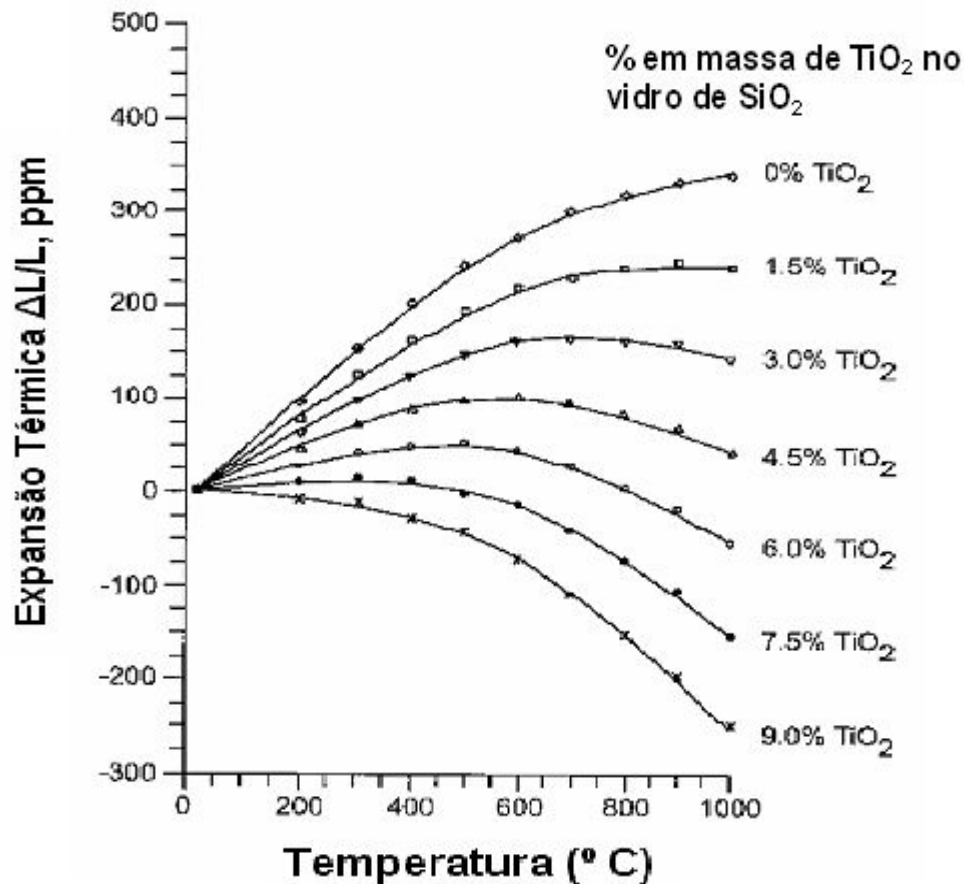


Figura 2.1. Expansão térmica (ppm) em função da temperatura para sílica dopada com titânia em diferentes proporções [DAVIS Jr., 2003].

A Corning Incorporated confecciona um material vítreo comercial chamado ULE[®] Glass que apresenta composição de 92,5 % de SiO_2 e 7,5 % de TiO_2 é amorfo e possui transparência no visível [HRDINA, 1999]. Vidros de SiO_2 - TiO_2 são preferencialmente utilizados como componentes ópticos para sistemas litográficos (EUVL) contendo aproximadamente de 6 a 8 % em peso de TiO_2 por apresentarem expansão térmica próxima a zero na faixa de -50 a +100 °C [ALKEMPER, 2005].

No sistema litográfico no extremo ultravioleta (EUVL) a radiação produzida por plasma é incidida sobre uma máscara e refletida sobre os espelhos da caixa de projeção, este sistema é aquecido pela iluminação de radiação λ . Esta imagem é então projetada sobre um “wafer” semiconductor por um sistema de projeção óptico (conjunto de espelhos). É imprescindível que os espelhos do sistema de projeção apresentem alta homogeneidade das propriedades ópticas (índice de refração e birrefringência), e ultra-baixo valor do coeficiente de expansão térmica para garantir extrema precisão sem haver distorções da imagem que será impressa no semiconductor [PARKER, 1999].

O sistema de laser mais popularmente utilizado é o excimer que apresenta um feixe de alta energia em função dos baixos comprimentos de onda utilizados [BOEK, 2007]. Atualmente a sílica é o material tradicionalmente utilizado em litografia por apresentar resistência à irradiação e um baixo CTE.

Contudo, a $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ apresenta menores valores para o CTE, o que a torna um material muito interessante para substituir a SiO_2 em sistemas litográficos e em outras aplicações ópticas. Por exemplo, para uma faixa de concentração de 5 a 10 % em peso de TiO_2 , a $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ apresenta um CTE que varia de -30 ppb/K a +30 ppb/K ou $0 \pm 0,003$ ppm/K [HDRINA, 2004], enquanto a SiO_2 apresenta um CTE que varia $0,52 \pm 1,0$ ppm/K, considerando a mesma faixa de temperatura para ambos os materiais de 5 a 35 °C. A fabricação da $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ por hidrólise em chama pode aumentar a quantidade de hidrogênio no material tornando-o mais resistente a radiação [ALKEMPER, 2005]

Outro exemplo de aplicação da $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ é o espelho utilizado no telescópio Hubble. Seu espelho primário (diâmetro de 2,4 m) é constituído de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Os espelhos no Hubble são responsáveis pela nitidez das imagens e, portanto, não podem sofrer alterações estruturais em função das variações térmicas. Caso isso ocorresse, as imagens ficariam desfocadas em função da distorção térmica, o que afetaria principalmente o espelho primário [NIED et al., 1993].

Já o alto índice de refração possui importantes aplicações na indústria de componentes ópticos tais como guia óptico de ondas planares, fibras ópticas, filtros ópticos etc. Quando

elementos de terras raras são incluídos nesta composição tornam-se possíveis aplicações em lasers e amplificadores [D’ORAZIO et al, 2003; HAO et al., 2001; ALMEIDA, 1998; ALMEIDA et al., 1997]. Na produção de fibras ópticas o GeO_2 é utilizado como principal dopante por possuir a propriedade de aumentar o índice de refração em relação à sílica. Contudo para atingir altos índices de refração torna-se necessário acrescentar elevadas concentrações de GeO_2 , que ocasiona tensão residual no material, tornando impossível sua utilização.

Quando utilizamos a TiO_2 alcançamos um alto índice de refração com quantidades muito inferiores às concentrações de GeO_2 (Fig. 2.2), tornando este material imprescindível para fabricação de componentes e dispositivos ópticos avançados.

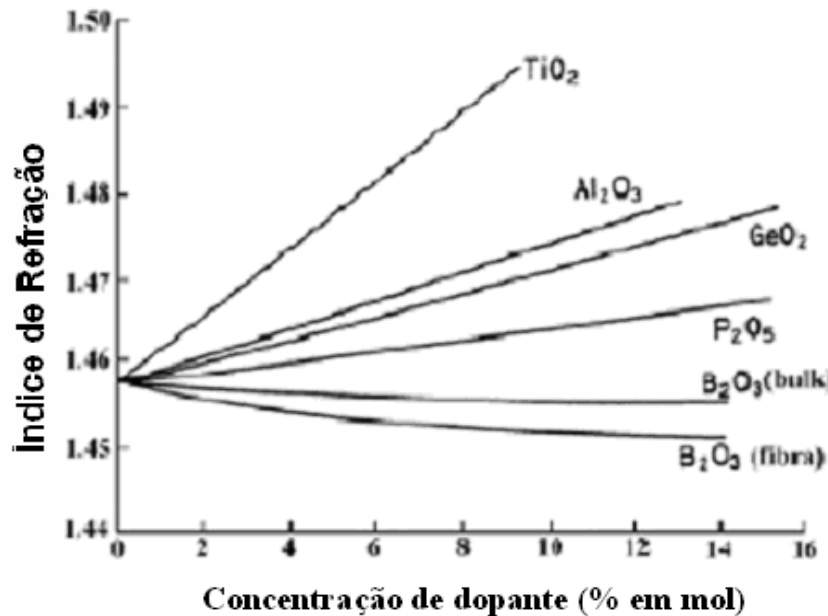


Figura 2.2. Índice de refração em função da concentração dos dopantes [MURATA, 1988].

Outra aplicação é na indústria óptico-eletrônica que necessita de fibras ópticas sensoras que apresentem alto índice de refração para a identificação de combustíveis. Fibras de SiO_2 - TiO_2 podem ajudar a melhorar sua capacidade de identificação, pois a TiO_2 apresentam altos índices de refração com concentrações baixas se comparado, por exemplo, a GeO_2 [SUZUKI, 2007; GUSKEN, 2007].

2.2. Titânio (Ti) e óxido de titânio (TiO₂)

O titânio (Ti) apresenta quatro elétrons na valência, com a configuração eletrônica $3d^2 4s^2$, sendo Ti (IV) o estado de oxidação mais estável, e conseqüentemente o mais comum. Como a energia requerida para ionização do titânio na formação da espécie iônica Ti^{+4} é extremamente elevada, a existência desse íon na forma iônica é incomum, e por essa razão, os compostos de Ti (IV) são geralmente covalentes. Os dois números de coordenação mais comuns para o Ti (IV) são 4 e 6, com geometrias tetraédricas e octaédricas, respectivamente. A ligação Ti-O no óxido de titânio (IV) tem 63 % de caráter iônico [GONÇALVES, 2000].

O titânio é um metal bastante reativo e em contato com ppm (parte por milhão) de O₂ ou água forma óxido de titânio que pode ser TiO, Ti₂O₃ ou TiO₂, que é o mais comum. Quanto ao óxido de titânio (TiO₂), este apresenta três modificações cristalinas: rutilo, anatásio e brucita, e em todas elas o átomo de titânio central está coordenado octaedralmente (Fig. 2.3). Em cada uma destas estruturas o íon de Ti é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. O rutilo é a única fase estável da TiO₂, enquanto anatásio e brucita são metaestáveis em todas as temperaturas [NETO, 2006]. As formas rutilo e anatásio são importantes pigmentos brancos na fabricação de tintas, cosméticos, plásticos e papéis, enquanto que a brucita é pouco comum, e só é obtida sob condições hidrotérmicas na presença de hidróxido de sódio. Particularmente a forma rutilo apresenta alta resistência a descoloração por raios ultravioleta [KINNIARD et al., 2003].

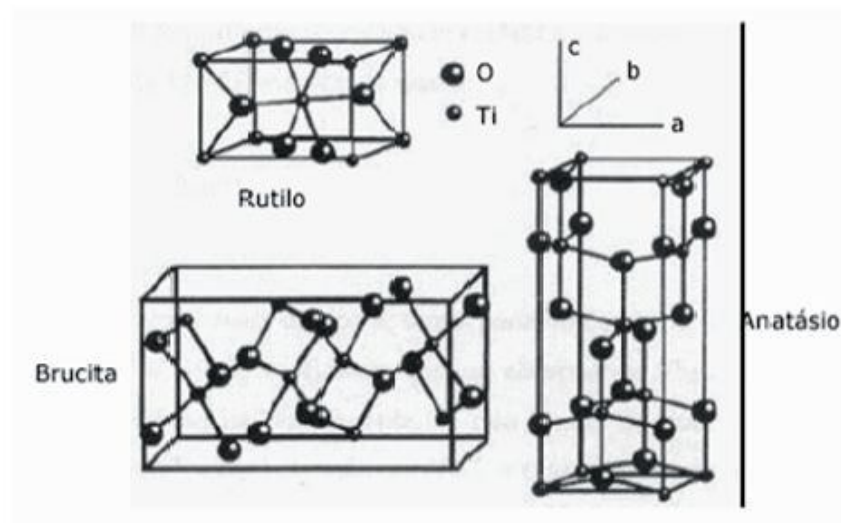


Figura 2.3. Principais estruturas da TiO₂: anatásio, rutilo e brucita [NETO, 2006].

2.3. Vidros transparentes de SiO₂-TiO₂

Quando a titânia é acrescida a matriz de sílica torna-se possível observar opacidade no material [ARMISTEAD, 1954]. Sendo que o limite sugerido por SCHULTZ (1976) para obtenção de uma amostra vítrea transparente para o método do aerosol em chama se encontra entre 16 a 18 % em peso de TiO₂. Onde a região estável compreende concentrações de TiO₂ até 10 % em peso e a região metaestável compreende concentrações de TiO₂ em matriz de sílica entre 10 a 16 % em peso de TiO₂. Na região metaestável o material apresenta alterações estruturais que afetam o coeficiente de expansão térmica. Acima de 18 % em peso os vidros apresentaram-se branco-translúcidos e a partir de 19 % estes vidros se tornaram completamente opacos e brancos. Os vidros que se apresentaram opacos e brancos também apresentaram cristalinidade e segundo medidas de difração de raios-X pequenas quantidades das fases rutilo e anatásio foram identificadas.

O aumento da quantidade de titânia no material ocasiona o aumento da densidade [AIZAWA et al., 1994; HIRAO et al., 1995] e por conseqüência a separação de fase, logo a porção cristalina no material também aumenta onde as fases detectadas são anatásio e rutilo. Sendo a cristalização precedida da nucleação, crescimento de grão ou separação de fase. A separação de fase provoca mudanças no comportamento da expansão térmica apresentando valores de CTE inferiores aos esperados para determinadas concentrações [CLAUSEN et al., 2004].

A transformação de uma fase metaestável para uma fase estável é irreversível, como no caso do anatásio para rutilo. Devido a esta irreversibilidade, uma temperatura específica não é associada a este fenômeno. Uma grande faixa de temperaturas de transformação de fase é encontrada em literatura dependendo do processo escolhido, impurezas, atmosfera e tamanho de partícula.

O método sol-gel é mais freqüentemente utilizado para produção de SiO₂-TiO₂, porém existe dificuldade na obtenção de um gel multicomponente homogêneo e os vidros obtidos geralmente apresentam porosidade. Através deste método é possível obter material vítreo

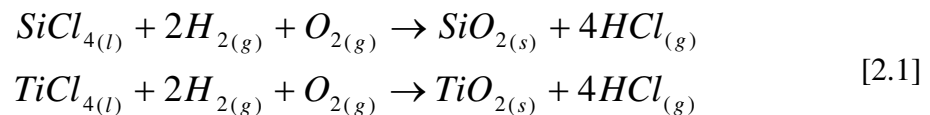
transparente em forma de filmes finos com concentrações de 3 a 25 % em peso de TiO₂. Vidros com concentrações próximas a 13 % em peso apresentam CTE iguais aos produzidos por hidrólise em chama [CLASEN et al., 2004].

Vidros comerciais têm sido preparados pela técnica do aerosol em chama que permite a produção de SiO₂-TiO₂ em grande quantidade [TELEKI et al., 2005; AIZAWA et al., 1994]. Para a fabricação de SiO₂-TiO₂ a Corning Inc. utiliza há mais de 20 anos um dos métodos do aerosol em chama – o processo CVD (Chemical Vapor Deposition). Este é um processo de deposição fase vapor que utiliza temperaturas na faixa de 200 a 2000 °C. Com este método é possível produzir vidros transparentes dopados com até 16 % em peso de TiO₂. Porém a taxa de deposição é relativamente baixa [CLASEN, 2004], e a aplicação para dispositivos fotônicos fica comprometida devido a elevada concentração de OH e heterogeneidade estrutural.

2.4. Deposição axial em fase vapor (VAD)

Dentre os métodos de deposição do aerosol em chama destaca-se o método de deposição axial em fase vapor (VAD – “Vapor-phase Axial Deposition”) que, além de permitir controlar a nanoestrutura através de seus parâmetros de processo, apresenta-se flexível quanto às dimensões da preforma a ser produzida permitindo a produção de um grande volume do material [IZAWA et al., 1987].

O processo VAD é dividido basicamente em duas etapas: deposição e consolidação. A etapa de deposição consiste no lançamento dos haletos metálicos (SiCl₄ e TiCl₄) em chama de hidrogênio/oxigênio, sofrendo uma reação de hidrólise e oxidação, formando finas partículas (“soot”) que são depositadas em um alvo giratório de sílica pura formando a preforma porosa.



Para amostras com baixa concentração de TiO₂ (4 % em mol) em estudo realizado por Edahiro (1980) mostrou que a temperatura não influencia na cristalização. Elevadas

concentrações de titânia causam a separação de fase ou cristalização, sendo que para formação da fase rutilo, é necessário submeter a temperaturas inferiores à formação da fase anatásio.

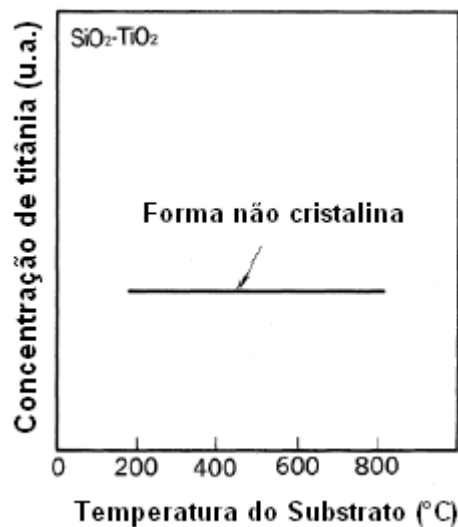


Figura 2.4. Diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [EDAHIRO et al., 1980].

Após a deposição, a preforma porosa é submetida ao tratamento térmico de consolidação a alta temperatura. 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, controle da distância e do ângulo de inclinação entre o “soot” e o maçarico, velocidade de rotação e translação do alvo entre outros [SEKIYA, 2001].

A obtenção de nanopartículas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ocorre durante a etapa de deposição. Esta etapa pode ser dividida nas fases de nucleação, crescimento individual das partículas primárias e agregação ou aglomeração das partículas por colisão. Na nucleação, o aparecimento inicial das partículas primárias envolve uma mudança de fase do estado gasoso para o estado condensado, que é estável desde que a partícula nucleada ultrapassa um raio crítico.

Os estágios de crescimento das partículas primárias e de formação dos agregados ocorrem devido às colisões entre partículas durante o desenvolvimento dos particulados, sendo que a taxa de colisões é determinante para o tamanho das partículas e agregados formados. Os fatores dos quais influenciam a taxa de colisão entre partículas em chama são: a temperatura, a concentração

e o tempo de permanência das nanopartículas em chama, parâmetros estes que dependem do processo de deposição das amostras. Ao fim desta etapa de deposição obtém-se “*soot*” formado por nanopartículas de sílica-titânia (preforma porosa). Após esta etapa de deposição as preformas porosas são tratadas termicamente, passando pelo processo de consolidação.

Na etapa de consolidação ocorre a densificação na amostra inteira, nesta parte do processo as amostras permanecem na região quente do forno de consolidação por duas horas, onde ocorre o colapsamento das bolhas tornando a amostra transparente e livre de bolhas. Contudo, a titânia apresenta alta opacidade devido ao seu alto índice de refração e baixa condutividade térmica, portanto a densidade e a porosidade do material influenciarão na obtenção de amostras transparentes [KINNIARD et al., 2003].

Estruturalmente, os materiais podem apresentar uma componente cristalina formada por todos os átomos localizados na rede dos grãos cristalinos, e uma componente amorfa (interfacial) composta por todos os átomos localizados na interface entre os grãos [SANTOS, 1996].

2.5. Caracterização dos materiais

Na caracterização estrutural de um nanocristalino podem-se destacar alguns fatores de grande importância tais como, número, estrutura e composição das fases cristalinas presentes, ordem local em torno de cada espécie atômica, composição da fase amorfa, frações volumétricas (proporção entre componentes cristalina e amorfa), evolução da composição e fração cristalina de cada fase durante a formação dos nanocristais, a forma, o tamanho médio dos grãos cristalinos e sua distribuição, orientação preferencial da rede cristalina e a ordem de grandeza dos defeitos e distorções na rede cristalina.

Estes fatores citados podem ser controlados através dos parâmetros de processo utilizados na deposição VAD tais como, vazão e razão das misturas dos gases H_2 e O_2 , a geometria do maçarico, o fluxo do gás de arraste e o posicionamento do maçarico em relação à superfície de deposição das partículas produzidas [SUZUKI et al., 2000; ONO et al., 2003]. Na cristalização a partir do estado amorfo, por exemplo, podemos citar os seguintes parâmetros de controle:

temperatura e tempo de tratamento térmico e composição atômica do amorfo inicial [SANTOS, 1996]. Os fundamentos das técnicas utilizadas neste trabalho para caracterizar os materiais são descritos a seguir.

2.5.1 Difração de Raios X (DRX)

Os raios X incidem sobre a amostra sofrendo difração nos planos cristalinos das fases presentes no material obedecendo a lei de Bragg (Equação 2.2), onde d é a distância interplanar (hkl), θ é o ângulo de Bragg, n é um inteiro e λ é o comprimento de onda utilizando. Com o auxílio do banco de dados JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) e baseado nas informações das distâncias interplanares, posição dos principais picos difratados e suas respectivas intensidades foi possível identificar a estrutura dos materiais analisados.

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (n = 1, 2, 3...) \quad [2.2]$$

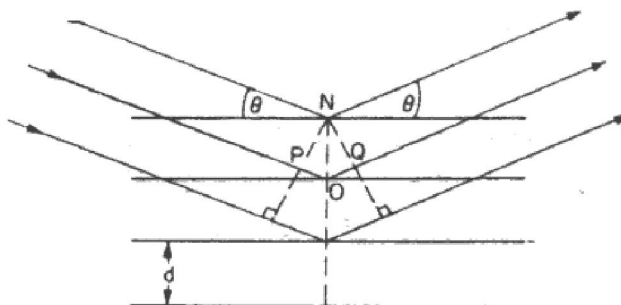


Figura 2.5. Difração de raios X (Lei de Bragg).

2.5.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Todo elemento atômico emite uma radiação fluorescente característica, na região de raios-X, quando excitado por uma radiação eletromagnética de alta energia. Quando uma amostra é bombardeada por um feixe de raios X ocorre a interação do fóton de raios X com um átomo da amostra, podendo 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 correspondente à diferença dos níveis de energia das camadas eletrônicas envolvidas no processo de transição (Fig. 2.6). A

energia da radiação fluorescente permite identificar cada elemento contido na matriz e quantificar suas concentrações, utilizando-se as linhas espectrais $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$.

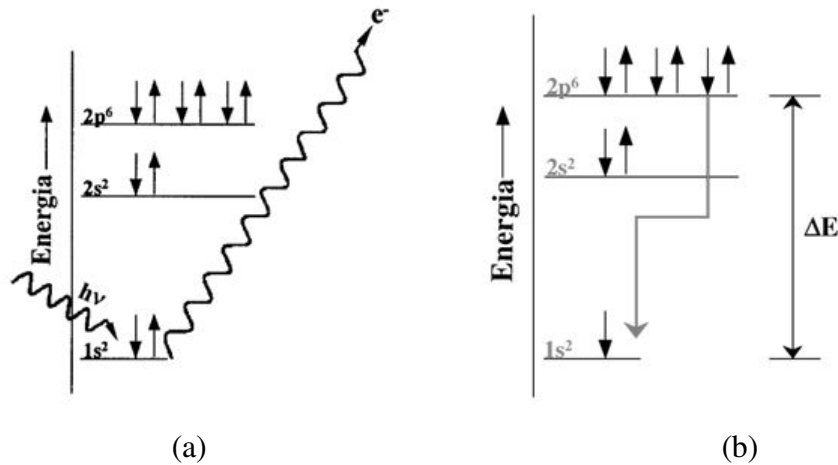


Figura 2.6. Esquema dos fundamentos de FRX: (a) efeito fotoelétrico, onde $h\nu$ é a energia contida na radiação eletromagnética originada na fonte de excitação e (b) a emissão de raios X provenientes de transições eletrônicas subseqüentes.

2.5.3. Espectroscopia da estrutura fina de absorção (XAFS)

Este método consiste em medir o coeficiente linear de absorção da amostra (μ) em função da alta energia da radiação incidente, onde a luz é absorvida pela matéria através do efeito fotoelétrico. As medidas foram feitas em modo de transmissão à temperatura ambiente e podem ser definidas através da lei de Beer-Lambert (Equação 2.3):

$$I = I_0 \cdot e^{(-\mu t)} \quad [2.3]$$

Onde I_0 e I correspondem à intensidade do feixe incidente e transmitido e t é a espessura da amostra e μ é o coeficiente de absorção. Para certos valores de energia apresentam um aumento brusco do coeficiente linear de absorção (μ), a este chamamos de bordas de absorção do elemento (Fig. 2.7b). O valor da energia na borda de absorção (E_0 ou energia de Fermi) depende da natureza do átomo.

Entretanto nesta energia ocorrem transições eletrônicas, onde o elétron pode sair de uma camada interior para um estado excitado ($K = 1s$; $L_I = 2s$; $L_{II}, L_{III} = 2p$, etc). Denomina-se pré-borda a região de baixa absorção de energia (Fig. 2.7a). As transições eletrônicas causadas pela absorção de energia menores que a energia de Fermi (E_{Fermi}) só ocorrem quando o átomo absorvedor possui estados não ocupados. Quando ocorre absorção de energias maiores que a E_{Fermi} , ocorrem transições para o estado contínuo, onde o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron emitido por *A* na forma de energia cinética (E_c), sendo o fotoelétron tratado como um elétron livre e apresentado sua função de onda como sendo quase plana. Ao atingir o potencial do átomo vizinho *B*, a onda é espalhada em todas as direções e a onda retro-espalhada retorna ao átomo absorvedor *A* com uma diferença de fase. O espectro de absorção terá um aumento abrupto da borda de absorção e uma acima da borda apresentará uma queda suave. As oscilações observadas nesta região do espectro são referentes à interferência entre a onda emitida e a onda retro-espalhada medida na posição do átomo emissor (Fig. 2.7c). A onda associada ao fotoelétron possui um grande domínio espacial e pode produzir fenômenos de espalhamento múltiplo com os átomos vizinhos [KONINGSBERGER et al., 2000].

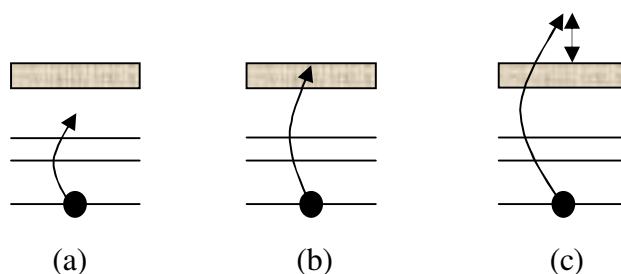


Figura 2.7. Esquema das transições eletrônicas que ocorrem no experimento de XAFS.

O espectro de XAFS apresenta duas regiões de absorção distintas XANES (Absorção de Raios-X próximo à estrutura da borda) que se estende desde a borda de absorção até 50 eV e EXAFS (Absorção de Raios-X na estrutura final) que se estende de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção (Fig. 2.8). As oscilações (região EXAFS) carregam informações, tais como o número de coordenação ao redor do átomo absorvedor e a distância aos vizinhos nas camadas atômicas mais próximas. A região de XANES fornece informações qualitativas que não são acessíveis por EXAFS. Já que nesta região o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e até que retorne ao átomo absorvedor sofre múltiplos espalhamentos tornando sua análise quantitativa consideravelmente complicada. O espectro de XANES fornece informações

sobre o estado de oxidação, a densidade dos estados desocupados e a estrutura cristalina do átomo absorvedor. Como EXAFS envolve apenas dois átomos, o absorvedor e o retro-espalhador, não apresenta informações que correlacionem os ângulos de ligação entre os átomos e, portanto não pode diferenciar as estruturas [PENNER-HAHN, 1999]. Já o espectro de XANES permite a identificação imediata da estrutura a partir de comparação com um espectro de referência (padrão).

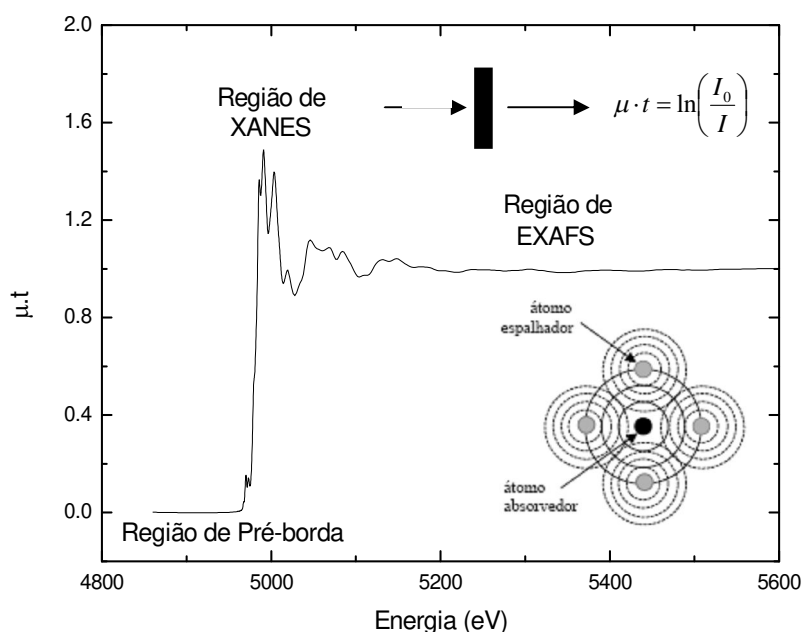


Figura 2.8. Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios X. Espectro de absorção da borda K do Ti para amostra comercial de TiO_2 (Sigma-Adrich Titanium(IV) oxide, 99.99%, rutile).

2.5.4. Espectrofotometria de Absorção Óptica na região UV-VIS-NIR

A espectrofotometria é uma técnica baseada nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética em algumas regiões do espectro eletromagnético. A transmitância é a fração de energia radiante que penetrando no material (faces paralelas) consegue atravessá-lo e é dado por:

$$T = \left(\frac{I_s}{I_0} \right) \nu \quad [2.4]$$

Sendo I_s a resposta do instrumento com a amostra, I_0 a resposta do instrumento sem a amostra e ν a frequência. Se a resposta do instrumento for a mesma com e sem a amostra, o valor da transmitância será 1. Quando a amostra absorve luz, menos energia chegará ao detector e o valor da transmitância será menor que 1, revelando o efeito de absorção por elementos ou moléculas.

2.5.5. Índice de Refração

Para realizar as medidas de índice de refração o material bulk com índice de refração n é posto em contato com o prisma com índice de refração n_p , conforme o esquema abaixo (Fig. 2.9).

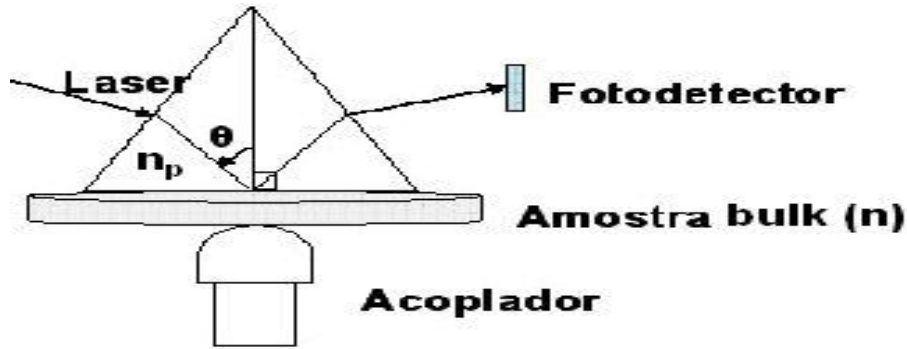


Figura 2.9. Esquema de medição de índice de refração de amostra bulk.

Um feixe laser entra no prisma e é refletido totalmente na base do mesmo, onde o ângulo incidente é menor que o ângulo crítico (θ_c) dado pela Equação 2.5.

$$\theta_c = \arcsen \left(\frac{n}{n_p} \right) \quad [2.5]$$

A radiação emergente do prisma (θ_c) é monitorada por um detector, onde a leitura mostrará uma queda abrupta da intensidade (Fig. 2.10). Sendo o índice de refração do prisma (n_p) conhecido, o valor de n pode então ser determinado pela Equação 2.5.

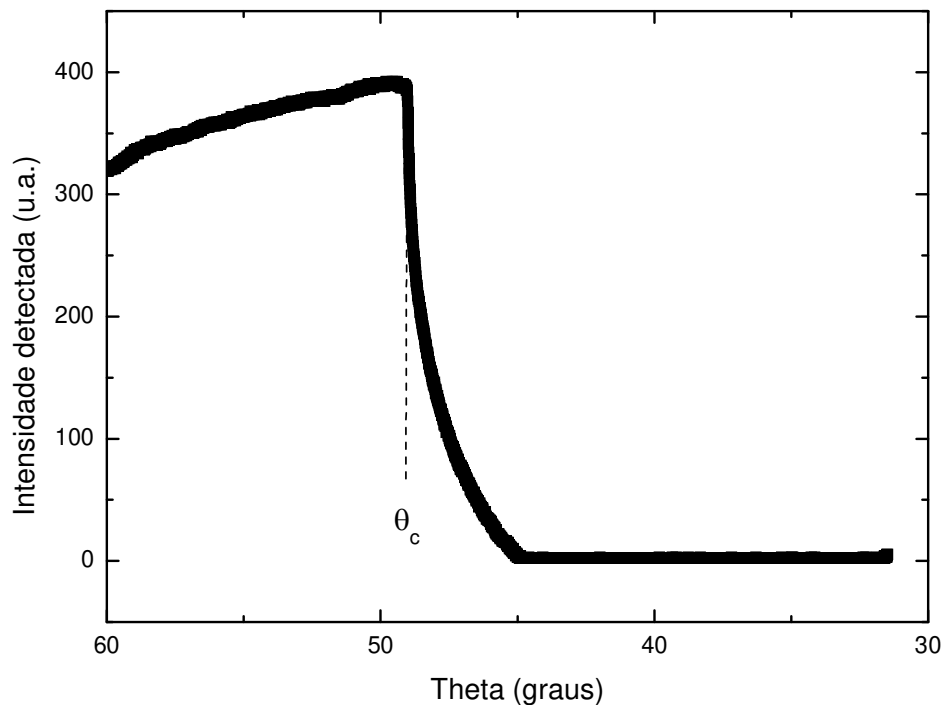


Figura 2.10. Relação da intensidade detectada em função do ângulo para amostra de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

2.5.6. Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão, MET, consiste basicamente na utilização de um feixe de elétrons e de um conjunto de lentes eletromagnéticas que funcionam como lente condensadora e como objetiva. A tensão de aceleração dos elétrons no MET é em geral de aproximadamente 200 kV, embora existam aparelhos que operem com uma tensão de 1.000 kV ou mais. A energia de aceleração dos elétrons utilizada no MET é muitas vezes superior ao do MEV, o que torna sua resolução muito superior.

A microscopia eletrônica de transmissão utiliza a interação de um feixe de elétrons com o material a ser analisado. Os elétrons transmitidos são usados para formar a imagem de microestrutura da amostra, resultante da interação entre os elétrons incidentes e a matéria. Este fenômeno ocorre devido ao espalhamento elástico dos elétrons pelo núcleo dos átomos da amostra, com a mesma energia do elétron incidente, mas com uma alteração na direção. A interação entre o feixe de elétrons incidente e a amostra é bastante forte e de baixa profundidade. Portanto as amostras devem apresentar espessuras bem finas já que a imagem é formada pelos elétrons incidentes que atravessam a amostra.

Se a amostra for fina o suficiente para formar uma imagem de TEM, assume-se que, com exceção dos elétrons retroespalhados, os elétrons primários atravessam a amostra. Entretanto a propagação de sua energia e ângulo de alcance são afetados por espalhamentos elásticos e inelásticos na amostra. Para filtrar os elétrons espalhados em diferentes ângulos, regula-se a abertura da lente objetiva. Nas imagens de campo claro, em ausência de amostra, a imagem tem fundo claro. A abertura da objetiva bloqueia todos os feixes espalhados a altos ângulos, criando pontos mais escuros referentes às partes mais espessas ou mais densas da imagem [OTUBO, 2005]. Um outro tipo de contraste obtido é referente a perda de energia por filtro de energia gerando assim um contraste reverso mostrado nas micrografias do Capítulo 4.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Foram depositadas e consolidadas cerca de 20 amostras. Buscando facilitar a discussão, foram adotadas as seguintes nomenclaturas, *STXX* refere-se a amostras confeccionadas por VAD compostas pelo material SiO_2TiO_2 , a letra *I* acrescida ao final do nome da amostra (*STXX-I*) indica que a mesma está consolidada, a letra *T* indica que a amostra passou por tratamento térmico direto em chama após a consolidação(*STXX-IT*).

Uma série de amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com concentração variando de 1 a 14 % em peso de titânia foram depositadas e consolidadas através do método VAD no Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos (LIQC) – Faculdade de Engenharia Mecânica – Departamento de Engenharia de Materiais [SANTOS et al., 2006] como parte do trabalho de doutorado do Mestre Eduardo Ono. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas tais como, Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia da estrutura fina de absorção (XAFS), Espectrofotometria de Absorção Óptica na região UV-VIS, Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas de índice de refração. A tecnologia VAD foi implantada no LIQC tratando-se da primeira iniciativa no hemisfério sul [SUZUKI et al., 1996].

3.1. Preparação de Amostras

Depois de depositadas e consolidadas em um forno elétrico que mantém a temperatura máxima da preforma em 1460 °C. As preformas já consolidadas foram seccionadas com o auxílio de uma serra diamantada, desbastadas com pó de carbeto de silício nas granulometrias de #320 e #2000 até atingirem faces paralelas e então polidas com pó de óxido de cério. Após o desbaste e polimento as amostras foram lavadas em ultra-som e em seguida submetidas a um tratamento de limpeza com acetona para remover uma eventual contaminação no manuseio da amostra. As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas descritas abaixo.

3.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X utilizou uma curva de calibração obtida de uma amostra padrão preparada com óxido de titânio (IV) - rutilo - da Sigma-Aldrich com pureza de 99,99 % para determinar o perfil de concentração de titânio ao longo do raio da preforma consolidada. Também foram medidas por esta técnica amostras porosas. Foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X, RIX-3100 da Rigaku Corporation da UNICAMP/FEM/DEMA (Fig. 3.1a) equipado com alvo de ródio (Rh) excitado com 50 kV e 50 mA e um cristal analisador de LiF (200).

Para as amostras porosas e consolidadas foi utilizada a análise química quantitativa e um porta-amostra com diafragma 3 mm de diâmetro. Foi utilizado um porta amostra desenvolvido especialmente para permitir a obtenção do perfil de concentração das amostras, este permite o deslocamento manual em intervalos de 1 em 1 mm na extensão do diâmetro para amostras (Fig. 3.1b). Assim obtivemos a variação da concentração de titânio na direção radial da amostra.



(a)



(b)

Figura 3.1. (a) Equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios-X e (b) porta amostra que permite deslocamento na extensão da amostra.

3.3. Difração de Raios-X (DRX)

Medidas de difração de raios X foram efetuadas nas amostras consolidadas, em um difratômetro da Rigaku Co., Dmax2200 da UNICAMP/FEM/DEMA (Fig. 3.2) com radiação Cu K α de comprimento de onda 1,54 Å passando em um filtro de Ni. Uma faixa de varredura de 5 a 90 ° (2 θ) com passo de 0.05° e tempo de contagem de 6 segundos foram os parâmetros utilizados nas medidas de raios X. Foram estabelecidas 40 kV e 20 mA como tensão e correntes utilizadas. Estes parâmetros foram mantidos para todas as amostras (porosas e consolidadas).



Figura. 3.2. Equipamento de difração de raios X.

As fases presentes no material foram identificadas segundo as cartas de difração número 21-1272 (anatásio) e 21-1276 (rutilo) do banco de dados JCPDF.

3.3.1. Análise de Sensibilidade de detecção

Foi feita a curva de calibração para verificar a sensibilidade de detecção do equipamento de difração de raios X utilizado. Dois lotes de amostras foram preparados para a realização deste teste. O primeiro lote foi composto por amostras dopadas com TiO_2 depositada pelo método VAD (TiO_2 VAD) e o segundo lote por amostras dopadas com TiO_2 Sigma-Aldrich Titanium(IV) oxide, 99.99 %, rutilo (TiO_2 Padrão Comercial). Em ambos os lotes os materiais dopantes foram misturados manualmente em almofariz de ágata à sílica (“*soot*”) obtida pelo método VAD (SiO_2 VAD) até obter uma mistura homogênea. A Tabela 3.1 relaciona as proporções utilizadas na confecção dos lotes (SiO_2 -VAD + TiO_2 -VAD e SiO_2 -VAD + TiO_2 -Padrão Comercial), e apresenta a concentração detectada pela fluorescência de raios X, sendo utilizado o método empírico (quantitativo) e uma janela de 3 mm. Para o lote de amostras dopadas com TiO_2 padrão comercial foram confeccionadas amostras com proporção de titânia entre 0,25 a 16 % de TiO_2 . Para o lote com amostras dopadas com TiO_2 VAD utilizou-se proporções entre 0,25 a 8 % de TiO_2 . A técnica de FRX oferece imprecisão de $\pm 0,5$ % em massa para TiO_2 .

Tabela 3.1 – Sílica titânia preparada para teste de sensibilidade de detecção.

Nome da Amostra	Proporção. TiO_2 (%)	Proporção de SiO_2 (%)	FRX – Concentração de TiO_2 (% em peso)
SiO ₂ VAD +TiO ₂ Padrão Comercial			
16TiO2Padrão	16,00	84,00	17,232
12TiO2Padrão	12,00	88,00	12,716
8TiO2Padrão	8,00	92,00	8,748
6TiO2Padrão	6,00	94,00	6,858
2TiO2Padrão	2,00	98,00	2,716
1TiO2Padrão	1,00	99,00	1,631
0.75TiO2Padrão	0,75	99,25	0,951
0.5TiO2Padrão	0,50	99,50	0,999
0.4TiO2Padrão	0,40	99,60	0,200
0.25TiO2Padrão	0,25	99,75	0,247
SiO ₂ VAD +TiO ₂ VAD			
8TiO2VAD	8,00	92,00	8,422
6TiO2VAD	6,00	94,00	6,095
2TiO2VAD	2,00	98,00	2,130
1TiO2VAD	1,00	99,00	1,160
0,75TiO2VAD	0,75	99,25	0,840
0,50TiO2VAD	0,50	99,5	0,769
0,40TiO2VAD	0,40	99,6	0,737
0,25TiO2VAD	0,25	99,75	0,546

Foram feitas medidas de difração de raios X das amostras citadas na tabela acima para verificar a capacidade de detecção de material amorfo e cristalino (Fig. 3.3 e 3.4). Em ambos os casos para este equipamento, acima de 0,5 % em peso de TiO_2 foram identificadas as fases rutilo e anatásio, abaixo desta concentração o material se apresentou amorfo.

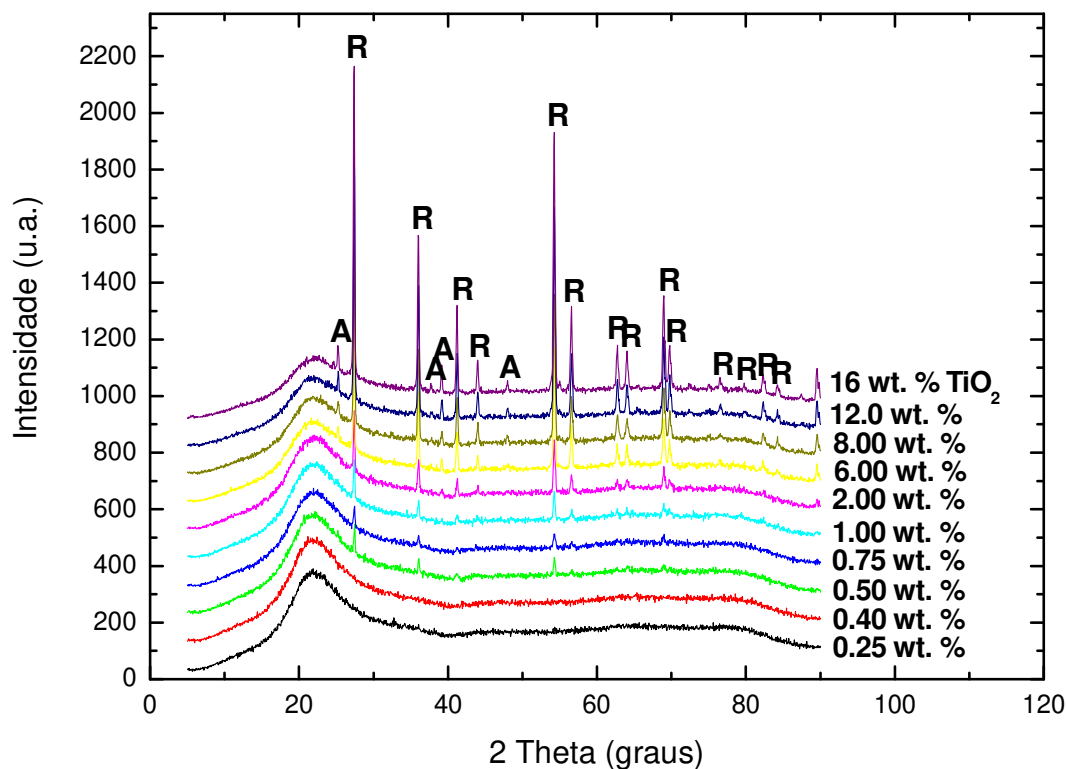


Figura 3.3. Difrátogramas das amostras de SiO_2 VAD e TiO_2 padrão comercial.

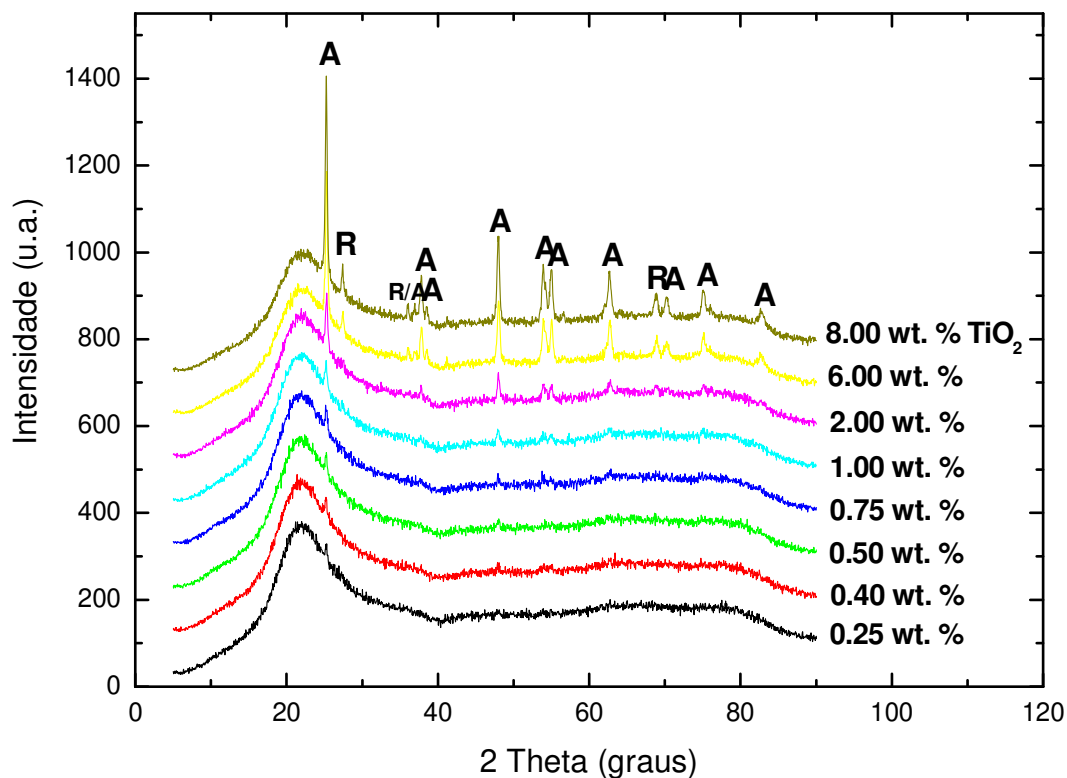


Figura 3.4. Difratogramas das amostras de SiO₂ VAD e TiO₂ VAD.

A relação entre a intensidade do halo amorfo da sílica e o pico principal de anatásio ($2\theta = 25,3^\circ$) no caso da amostra dopada com TiO₂ VAD e o pico de rutilo ($2\theta = 27,5^\circ$) para a amostra dopada com TiO₂ padrão comercial em função da concentração de dopante TiO₂ expressa o nível de cristalização das amostras (Fig. 3.5 e 3.6). Sendo que esta relação apresenta-se linear em ambos os lotes sugerindo o aumento da intensidade do pico principal com o aumento da concentração de titânia, enquanto que o halo amorfo da sílica diminui.

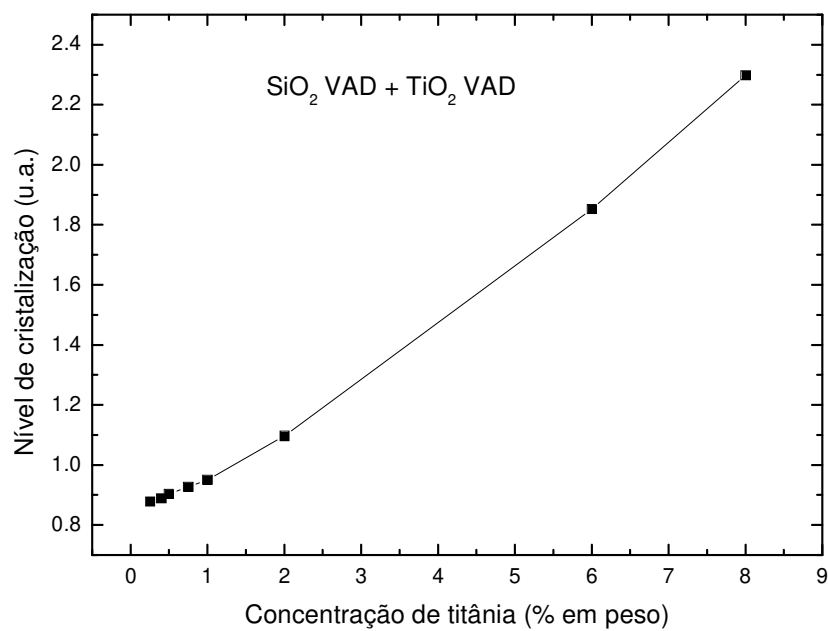


Figura 3.5. Nível de cristalização das amostras de SiO₂ VAD + TiO₂ VAD.

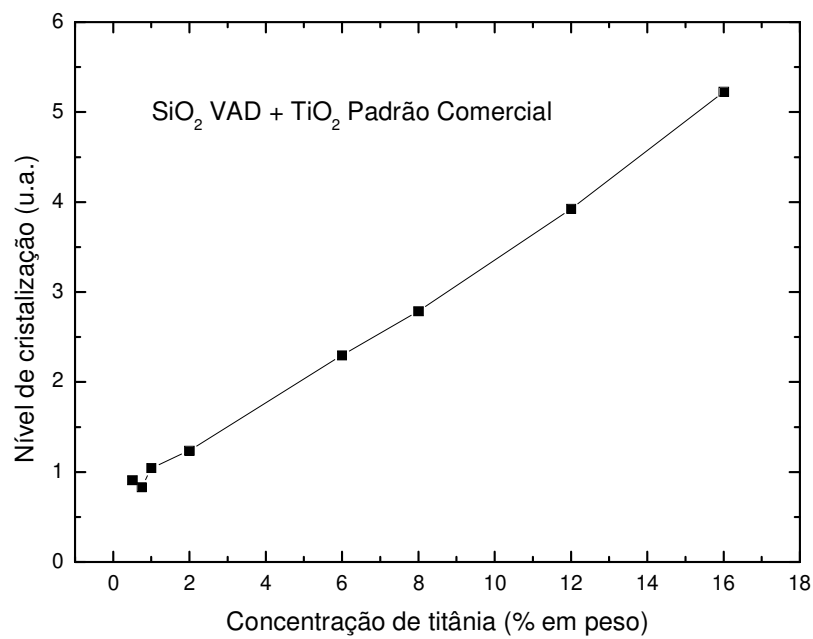


Figura 3.6. Nível de cristalização das amostras de SiO₂ VAD + TiO₂ padrão comercial.

3.4. Espectroscopia da estrutura fina de absorção (XAFS)

As amostras consolidadas foram moídas até obtermos um pó homogêneo. A este pó foi adicionado nitreto de boro e então este composto foi prensado em pastilhas, com massa previamente determinada para obtenção de μt adequado.

As medidas de XAFS foram realizadas no Photon Factory - KEK (High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Japão) na linha de luz BL-9A equipada com um monocromador de cristal duplo de silício (111) a temperatura ambiente. Uma corrente de aproximadamente 330 mA e uma energia de 2.5 GeV foram utilizadas. A faixa medida do espectro abrangeu a energia inicial de 4860 a 6300 eV, o valor do passo na região de XANES foi de 0.2 eV e na região de EXAFS foi de 2-4 eV.

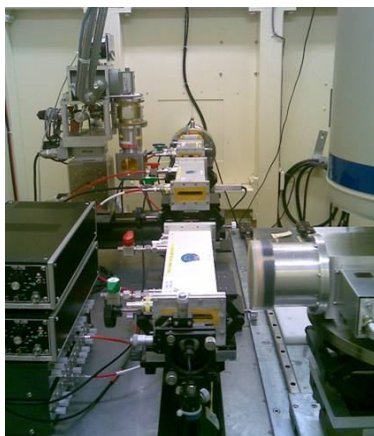


Figura 3.7. Linha de luz BL9-A no Photon Factory - KEK (Japão).

Através da relação entre a maior área do pré-pico (A) e as áreas dos demais pré-picos (A_n) foi possível estimar a fração de coordenação 4 e 6, tetraedral e octaedral respectivamente, para as amostras (Equação 3.1). Como o maior pré-pico é referente à amostra que possui menor concentração de TiO_2 , a fração calculada será referente ao total de Ti^{4+} na coordenação 4 (tetraedral). Para estimar a fração de Ti^{4+} na coordenação 6 (octaedral) é necessário subtrair de 1 o valor estimado na Equação 3.1

$$\text{fração de coordenação} = \frac{A_n}{A} \quad [3.1]$$

Os espectros de XANES foram analisados através do software Athena, onde as oscilações de fundo foram corrigidas utilizando uma função polinomial na região da pré-borda e normalizados na extensão de 4945 a 5200 eV.

3.5. Espectrofotometria de Absorção Óptica na região UV-VIS-NIR

As amostras tiveram suas faces previamente polidas opticamente. As medidas de transmitância óptica foram realizadas no espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 9 UV-VIS-NIR (Fig. 3.8), instalado no Instituto de Física (IFGW) – UNICAMP. A espectroscopia de absorção da radiação eletromagnética foi feita numa faixa de varredura que abrange o comprimento de onda entre 200 a 3000 nm com passo de 240 nm/min. Duas lâmpadas são utilizadas durante a varredura, uma de Deutério e outra de Halogênio, sendo que a troca de comprimento de onda é feita automaticamente pelo monocromador. A transmitância foi multiplicada por 100, definindo a transmitância percentual. Ao se relacionar dois espectros, foram mantidos os parâmetros utilizados tais como, velocidade, filtros, abertura e etc.

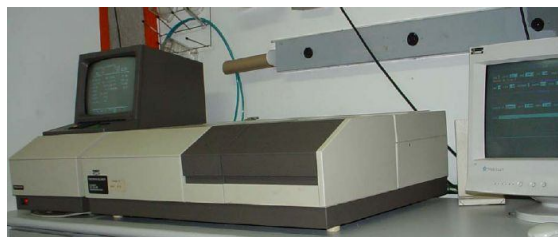


Figura. 3.8. Espectrofotômetro de absorção óptica UV-VIS-NIR.

3.6. Índice de Refração

As medições de índice de refração foram realizadas no equipamento Metricon Prism Coupler, Model 2010 instalado no Instituto de Física (IFGW) – UNICAMP, CEPOF sob responsabilidade do Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa (Fig. 3.9). A amostra é mantida em contato com a base do prisma com a ajuda de um acoplador pneumático e o sistema prisma-detector-acoplador encontra-se sobre uma mesa giratória acionada por um motor de passo. O prisma utilizado no equipamento é o 200-P-1 com faixa de detecção do índice de refração sendo $1,0 < n$

< 1,8. O tempo de medida é de 20 segundos. A técnica oferece imprecisão de $\pm 0,0005$. As medidas foram realizadas utilizando o comprimento de onda de 633 nm.

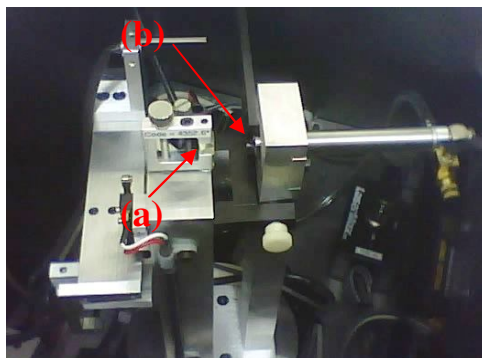


Figura 3.9. Refratômetro Metricon modelo 2010: (a) prisma e (b) acoplador pneumático.

3.7. Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

Para o estudo da morfologia da preforma porosa “soot”, foi usado o microscópio eletrônico de transmissão. Cerca de 1 grama da amostra em pó da preforma porosa foi dissolvida em água destilada e por fim utilizando uma pipeta uma gota da mistura foi recolhida em uma tela circular confeccionada em cobre, revestida de parlódio e carbono de 300 “mesh”. A secagem da tela foi realizada em atmosfera ambiente.

O microscópio utilizado foi o Carl Zeiss CEM 902 instalado no Instituto de Química - UNICAMP sob responsabilidade do Prof. Dr. Fernando Galembeck (Fig. 3.10), usando uma tensão de aceleração do elétrons de 80 kV em região de alta energia e 25 eV na região de baixa energia. O tamanho das partículas foi medido através do software que acompanha o equipamento de TEM, onde este já está calibrado para determinar as dimensões em nanômetros.

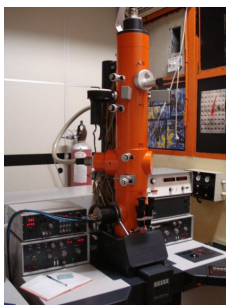


Figura 3.10. Microscópio eletrônico de transmissão (MET) Carl Zeiss CEM 902.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos na caracterização das amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ por diferentes técnicas de caracterização: Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia da estrutura fina de absorção (XAFS), Espectrofotometria de Absorção Óptica na região UV-VIS, Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas de índice de refração para diferentes concentrações escolhidas entre amostras opacas, translúcidas e transparentes, consolidadas ou não (“*soot*”).

Este trabalho buscou também estudar a opacidade apresentada em amostras consolidadas obtidas com concentração acima de 8.2 % em peso de TiO_2 e que também apresentaram fase cristalina. Buscou-se também estudar as propriedades ópticas onde o índice de refração foi determinado.

4.1. Efeito da dopagem na opacidade

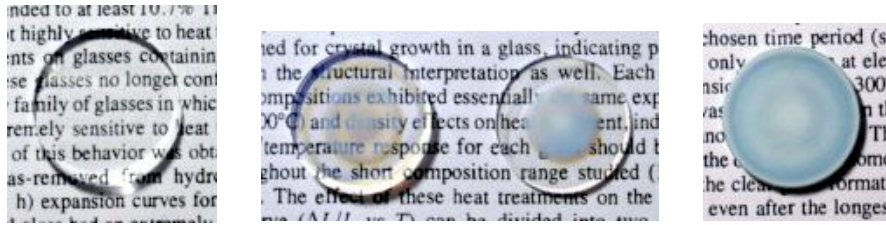
As amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ apresentaram diferentes aspectos com relação a sua aparência, sendo observado que com o aumento da quantidade de titânia o material consolidado apresentou-se opaco. Contudo quando o material apresentava menor quantidade de dopante mostrou-se transparente. Em concentrações intermediárias a amostra apresentou regiões transparentes,

opacas e translúcidas. A Tabela 4.1 relata os resultados descritos acima e suas respectivas concentrações de TiO_2 .

Tabela 4.1 – Composição e descrição dos vidros de SiO_2 - TiO_2 .

Amostra	Concentração de TiO_2 (% em peso)	Descrição visual da amostra
ST024-I	1.0-1.3	Transparente
ST026-I	4.2-5.0	Transparente
ST032-I	6.2-6.5	Transparente com halos translúcidos
ST029-I	6.0-6.4	Transparente com halos translúcidos
ST031-I	6.5-7.3	Transparente com halos translúcidos e brancos (opacos)
ST030-I	6.5-7.0	Transparente com halos brancos
ST028-I	6.7-7.1	Transparente com halos brancos
ST040-I	6.4-7.5	Transparente com halos brancos
ST035-I	8.2-8.6	Opaco e branco
ST058-I	9.1-9.3	Opaco e branco
ST027-I	9.4-10.0	Opaco e branco
ST037-I	10.9-11.7	Opaco e branco
ST049-I	11.7-14.1	Opaco e branco

A Figura 4.1 apresenta uma representatividade visual das amostras de SiO_2 - TiO_2 que podem ser divididas basicamente em três grupos. O primeiro grupo é composto por amostras depositadas pelo método VAD já consolidadas que possuíam concentrações abaixo de 5 % em peso de TiO_2 e que se apresentaram totalmente transparentes no visível (Fig. 4.1a). O segundo grupo é composto por amostras com concentrações entre 6.3 a 7.5 % em peso de TiO_2 apresentam halos opacos, translúcidos e transparentes na mesma amostra (Fig. 4.1b). E o terceiro grupo por amostras com concentrações acima de 7.5 % em peso de TiO_2 que se apresentaram inteiramente opacas. (Fig. 4.1c).



(a) Amostra ST026-I; (b) ST029-I e ST031-I; (c) ST027-I

Figura 4.1. Imagem das amostras consolidadas.

O perfil de dopagem das amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ da Figura 4.1 é mostrado na Figura 4.2. A região totalmente opaca (ST27-I) e a região totalmente transparente (ST26-I) não apresentam grandes variações nas concentrações de TiO_2 . As amostras que se apresentaram opacas no centro e transparentes nas regiões próximas a lateral (ST29-I e ST31-I) mostram maior concentração de TiO_2 nas regiões centrais. Este aumento da concentração nas regiões centrais ocorre em função da influência da distância alvo-maçarico utilizada durante o processo de deposição [ONO, 2008].

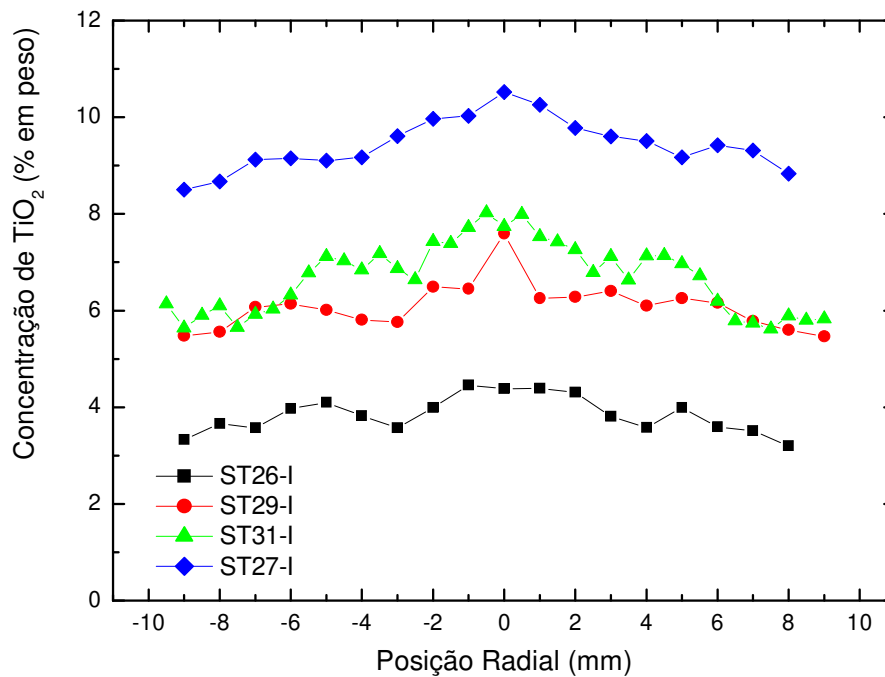


Figura. 4.2. Perfil de dopagem das amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

4.1.2 Efeitos da cristalização na opacidade

A titânia é um agente efetivo de nucleação em vidros silicatos promovendo preferencialmente a formação das fases rutilo e anatásio. Foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) em todas as amostras e verificada a presença ou não de fase cristalina.

O halo em torno da posição $(2\theta) 22^\circ$ é característico da fase amorfa da sílica e foi observado nos difratogramas. As regiões transparentes das amostras apresentaram somente a estrutura amorfa da sílica (Fig. 4.3).

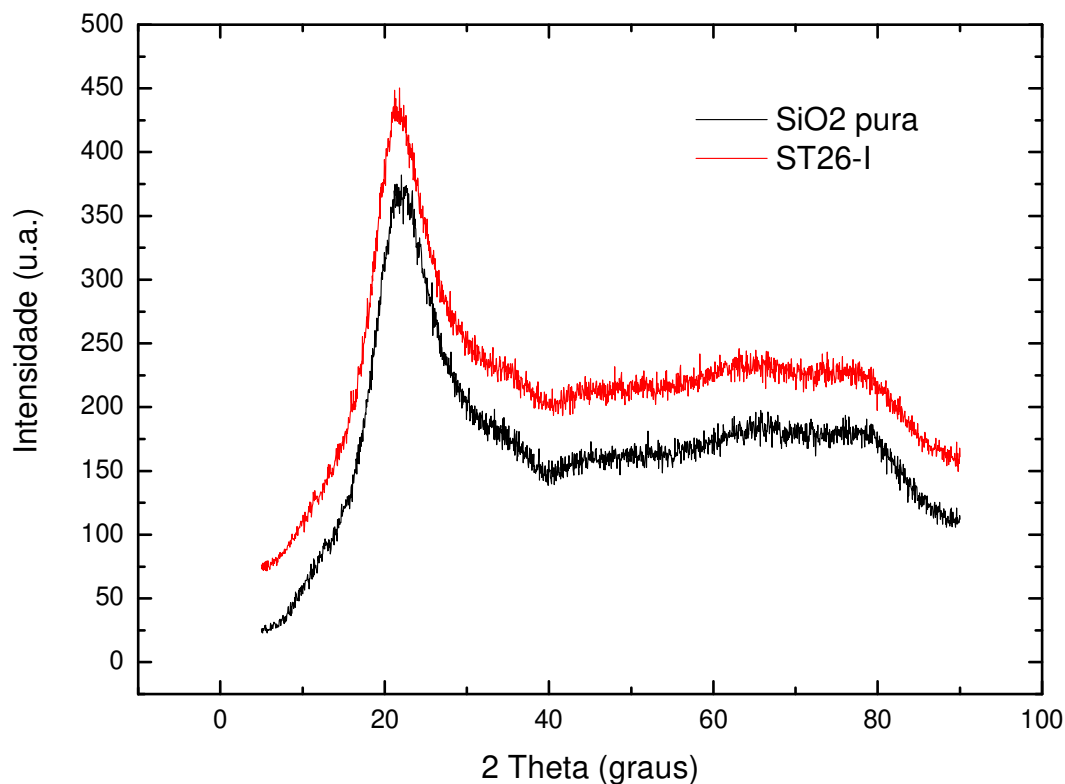


Figura. 4.3. Difratograma da amostra de sílica pura e da amostra amorfa de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

O difratograma da TiO_2 pura depositada pelo processo VAD apresentou anatásio como fase principal, já a difração da amostra padrão comercial da TiO_2 apresentou a fase rutilo também apresentada na Figura 4.4.

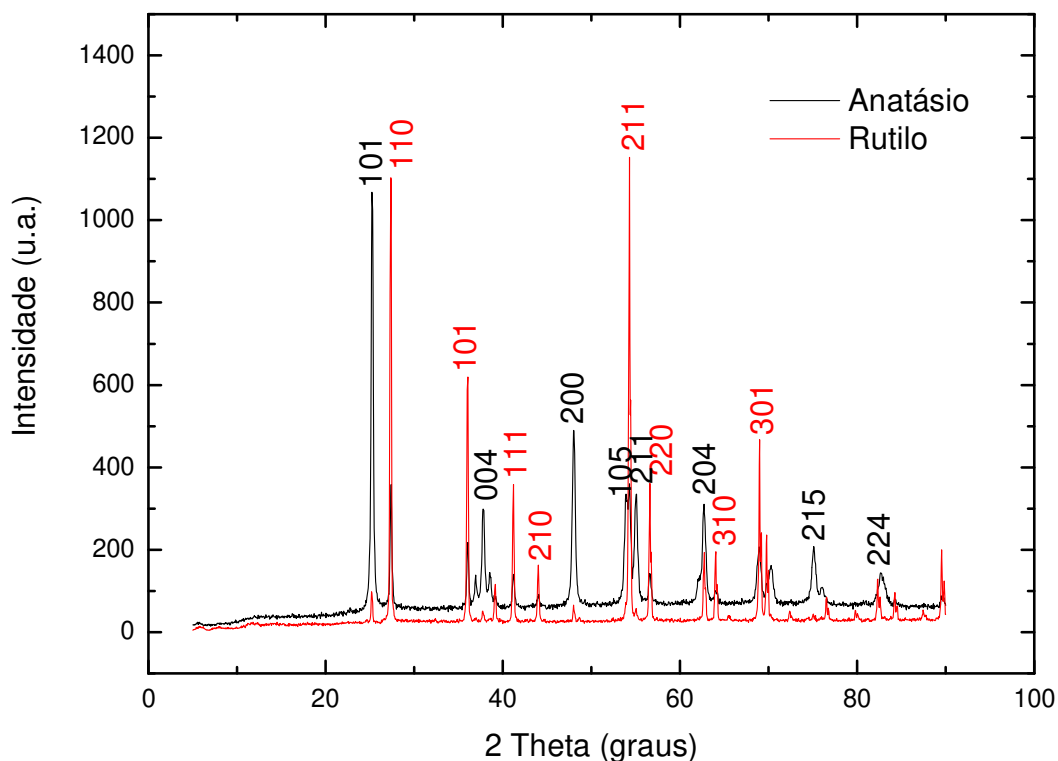


Figura. 4.4. Difratograma da TiO_2 pura depositada (anatásio) e da TiO_2 comercial (rutilo).

A presença de fase anatásio da titânia foi detectada através da identificação dos principais picos desta fase, listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Identificação das fases presentes na TiO_2 pura depositada e na TiO_2 comercial.

Fase	Principais Picos (2θ)	Plano <i>hkl</i> correspondente ao pico
Anatásio	25,3 °; 37,8 ° e 48,1 °	101, 004 e 200
Rutilo	27,5 °; 36,2 ° e 54,4 °	110, 101 e 211

Alguns difratogramas das amostras com concentrações variando de 7,5 a 14,1 % em peso de TiO_2 são mostrados na Figura. 4.5. Dentro do intervalo 2θ de 20 a 70 ° observamos o halo amorfo da sílica (~ 22 °) e as fases de interesse da titânia (rutilo e anatásio). Nesta figura observamos o aumento da fração da fase anatásio enquanto a sílica permaneceu amorfa, indicando que a titânia não foi totalmente dissolvida na matriz de sílica.

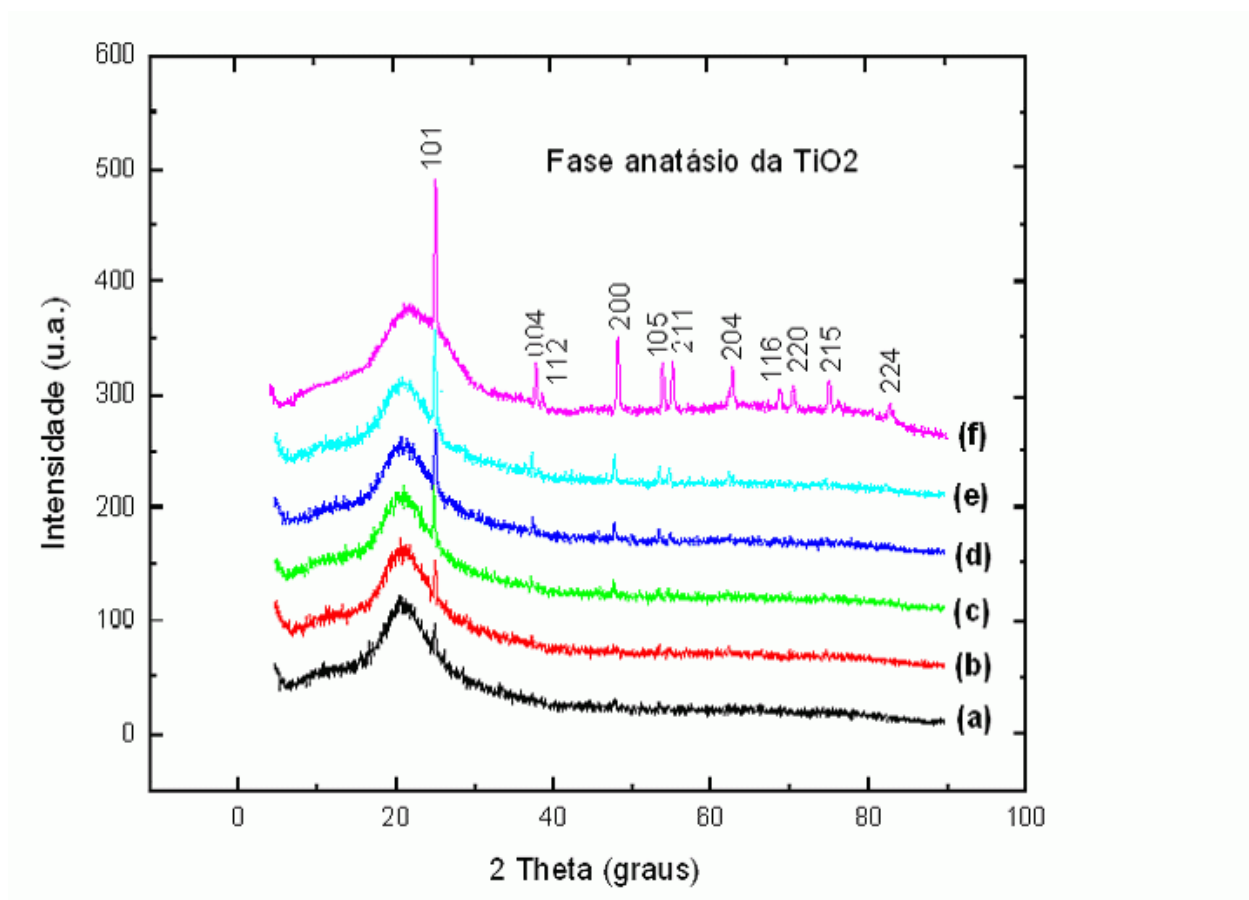


Figura. 4.5. Difratogramas das amostras opacas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$: (a) amostra com 7,5 % em peso de TiO_2 ; (b) 8,2 % em peso; (c) 9,3 % em peso; (d) 10,9 % em peso; (e) 11,7 % em peso; (f) 14,1 % em peso.

Os perfis de difração de todas as amostras que apresentaram a fase anatásio são mostrados na Figura 4.6. A intensidade do pico principal de anatásio ($hkl = 101$) em função da concentração de TiO_2 presente nas amostras, indica um aumento da fase cristalina nas amostras consolidadas.

A partir de 7.5 % observamos que as amostras apresentaram cristalinidade nas regiões em que também apresentaram opacidade. Com o aumento da quantidade de titânia as amostras tornaram-se totalmente opacas e totalmente cristalinas sendo anatásio a fase presente no material.

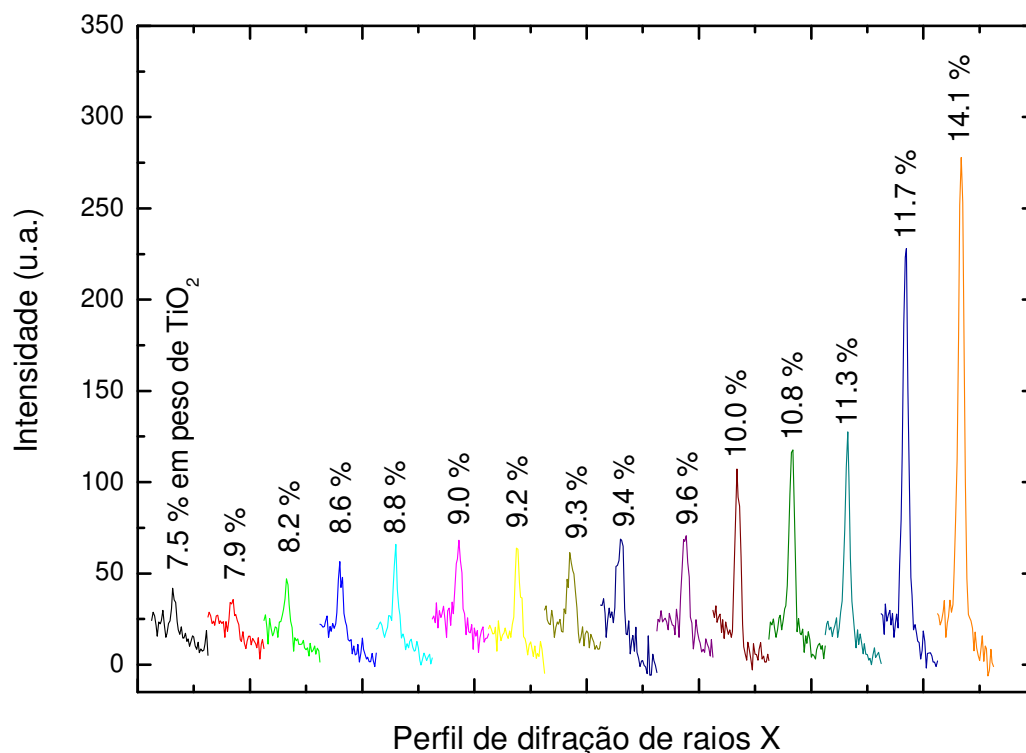


Figura. 4.6. Perfil do pico principal de anatásio nas amostras de SiO₂-TiO₂ consolidadas.

Contudo a presença de fase cristalina nestas amostras consolidadas não parece ser um fator determinante na opacidade, pois amostras contendo 7,1 e 7,3 % em peso de titânia se apresentaram amorfas nas regiões opacas (Fig. 4.7).

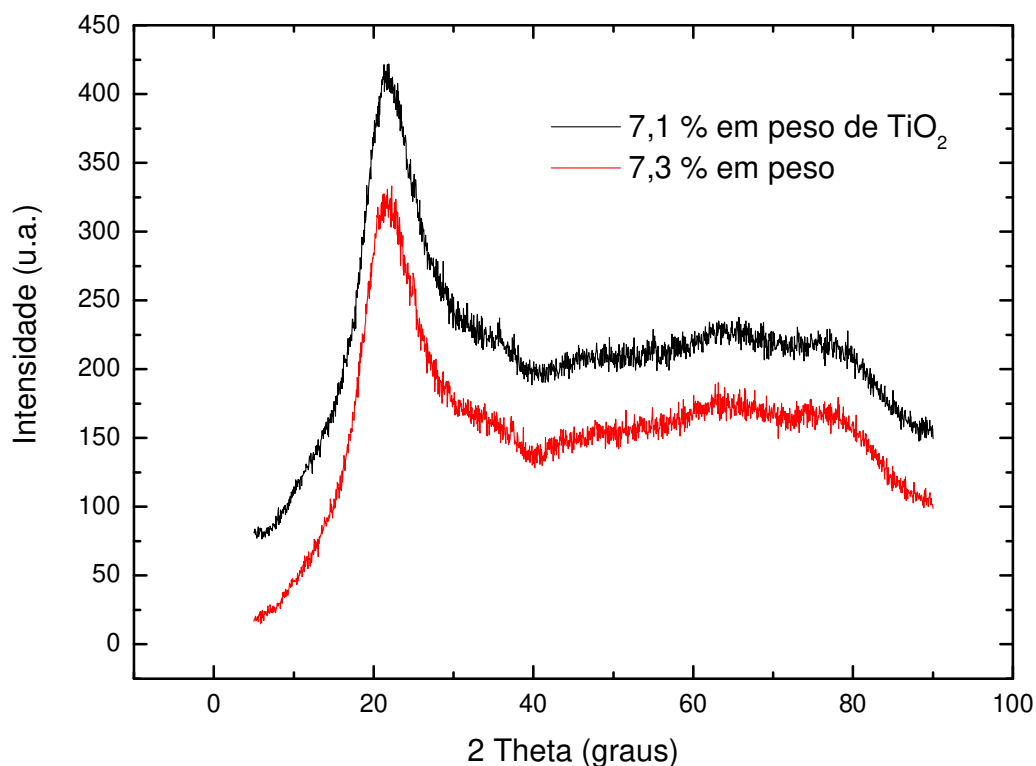


Figura. 4.7. Difratoograma das regiões opacas que apresentam estrutura amorfa.

Na Figura 4.5, os difratogramas mostram um ombro próximo ao intervalo 2θ igual a 5° . Portanto uma nova difração foi feita para um intervalo 2θ de $1,5$ a 35° , mantendo-se os parâmetros utilizados nas demais difrações anteriores. Este difratograma é apresentado na Figura 4.8. A amostra contendo $8,2\%$ e $11,7\%$ em peso de TiO_2 foi utilizada para este estudo representativo de difração a baixos ângulos.

Para o intervalo 2θ próximo a 5° podemos observar a formação de um ombro nas amostras de SiO_2TiO_2 que podem ser atribuídos a formação de estrutura de mesoporos que são aglomerações de nanopartículas de titânia formados a partir das barreiras que a matriz de sílica cria à adição da titânia [Yu, J. C. et al., 2002 e Viswanath R. N. et al., 1998].

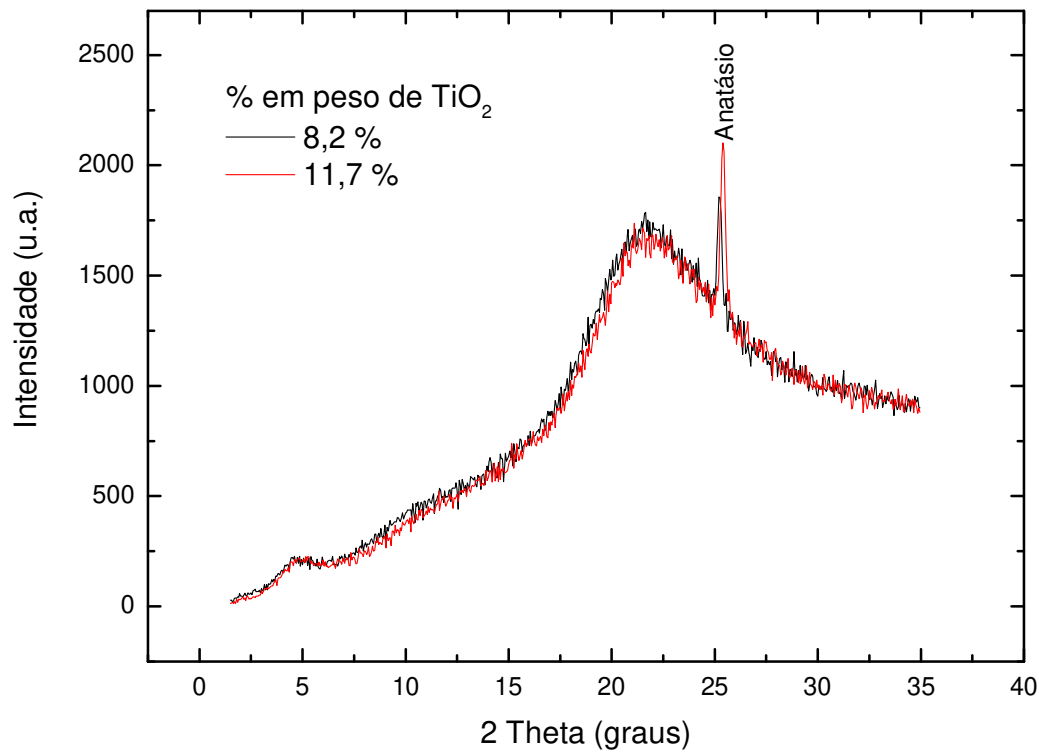


Figura 4.8. Difratoograma de raios X na região de baixo ângulo.

Contudo os resultados de maior interesse se apresentam no intervalo 2θ entre 20° e 70° , pois neste intervalo estão contidos os principais picos das fases rutilo e anatásio, como também o halo amorfo da sílica.

4.1.2.1. Cristalização em amostras porosas

Amostras porosas contendo de 9.7 a 22.8 % em peso de TiO_2 foram estudadas pela técnica de DRX e MET. As difrações de raios X mostram a presença da fase anatásio da TiO_2 e o halo amorfo da sílica para concentrações acima de 9.7 % em peso (Fig. 4.9).

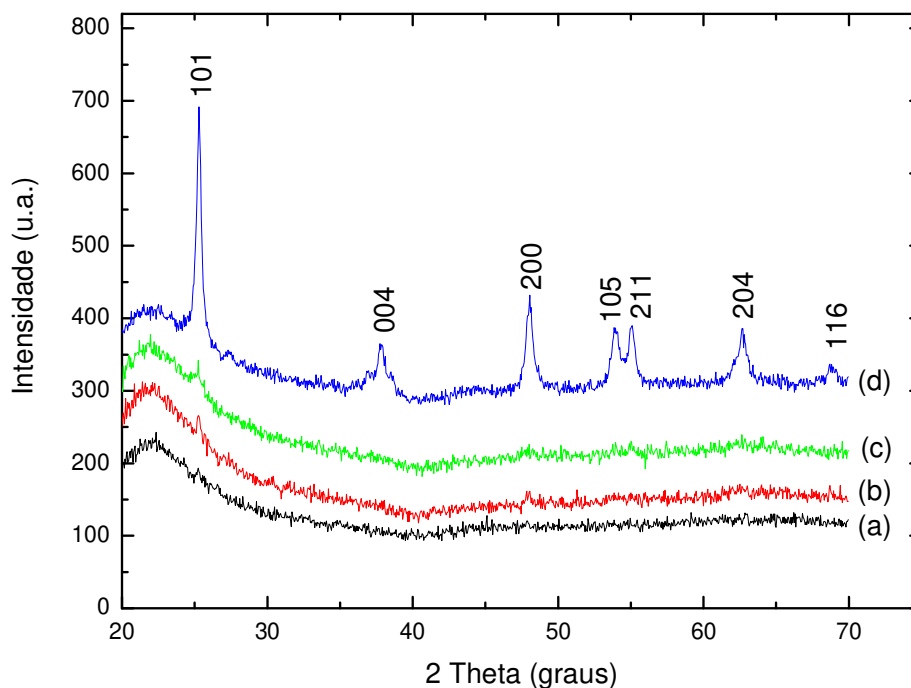


Figura 4.9. Difratoograma das amostras porosas de SiO₂-TiO₂: (a) 9.7 % em peso de TiO₂, (b) 12 % em peso, (c) 13.7 % em peso e (d) 22.8 % em peso.

As micrografias de MET confirmam o resultado de DRX mostrando a presença de fase cristalina e material amorfo. Na Figura 4.9a temos a micrografia de uma amostra com 1% em peso de TiO₂, na Figura 4.10b e 4.10c temos a micrografia de uma amostra com 9.7 % em peso. Em ambas as imagens a TiO₂ se apresenta dissolvida na matriz de SiO₂. Na Figura 4.10c temos a imagem com contraste de energia que mostra não haver partículas de TiO₂ agregadas a SiO₂. Acredita-se que as partículas menores que aparecem nas imagens são partículas primárias de SiO₂ (4.10a).

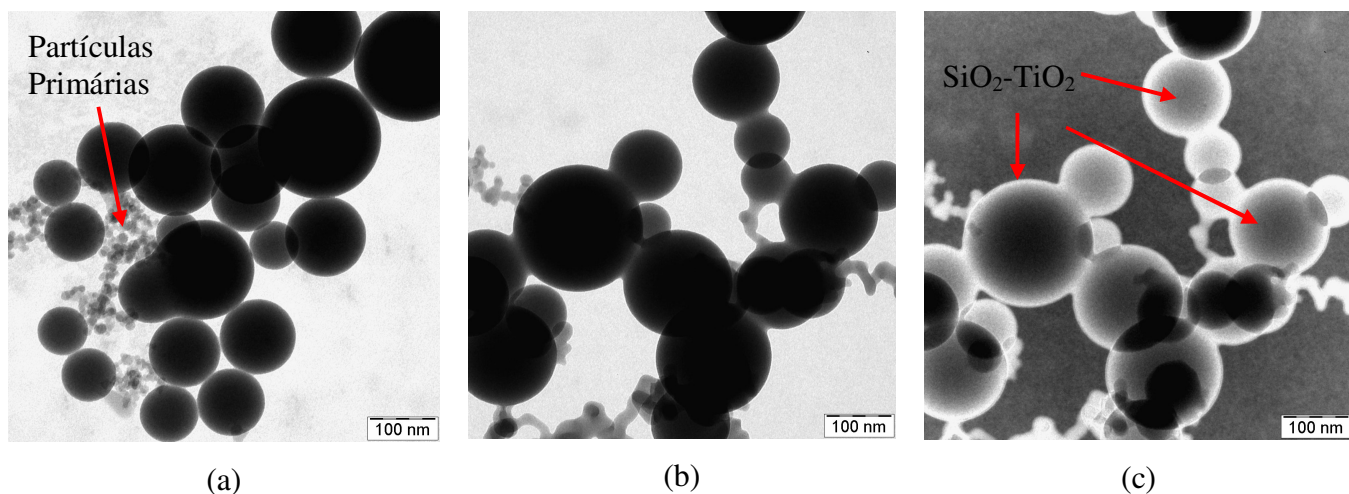
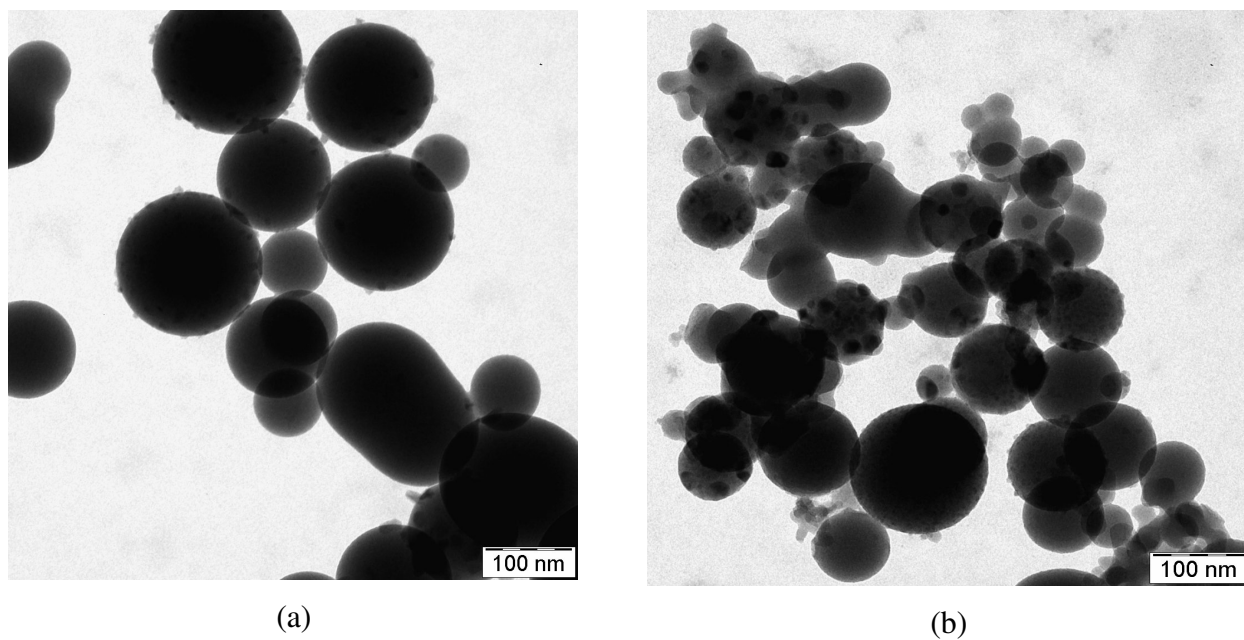


Figura 4.10. Micrografias de MET: (a) amostra com 1 % em peso de TiO, (b) amostra com 9.7 % em peso sem contraste e (c) com contraste de energia.

Porém com o aumento da quantidade de TiO₂ no material ocorre a saturação da estrutura que começa a apresentar partículas de titânia se agregando as partículas de sílica. Na Figura 4.11 temos imagens das micrografias de amostras com 14 % (Fig. 4.11a) e 22 % em peso de TiO₂ (Fig. 4.11b), sendo que as respectivas imagens com os contrastes são mostradas abaixo (Fig. 4.11c e 4.11d).



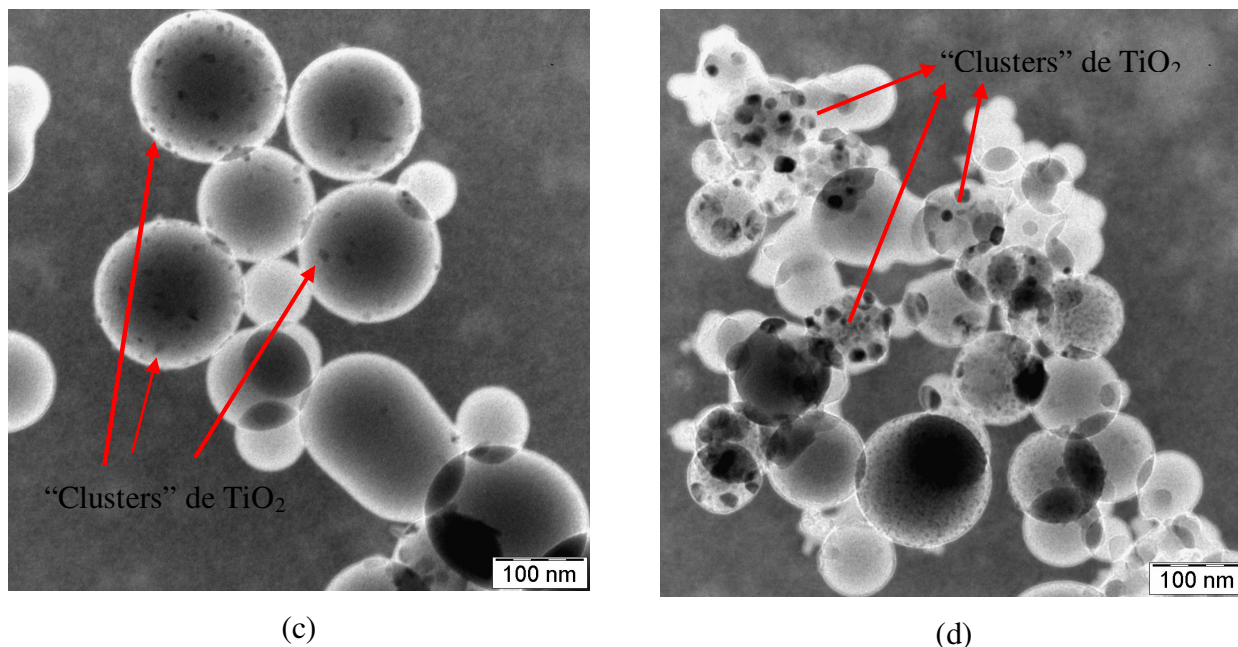


Figura 4.11. Micrografias de MET: (a) amostra com 14 % em peso de TiO_2 e (b) amostra com 22 % em peso, seus respectivos contrastes (c) e (d).

Nas imagens com contraste é possível visualizar a morfologia das partículas de TiO_2 , que mostram formas irregulares. Pequenos “clusters” de titânia foram formados, sugerindo que a cristalização aumenta com o aumento da quantidade de TiO_2 no material, embora o tamanho médio das partículas permaneça entre 10 a 20 nm, enquanto os “clusters” são inferiores a 100 nm. A segregação do material pode ser resultado de baixas temperaturas utilizadas durante o processo de consolidação [EHRMAN, 1998]

Para verificar que se tratavam de partículas de TiO_2 a amostra com 22 % em peso de titânia foi analisada através de microdifração de elétrons. Uma pequena área que apresentava segregação foi selecionada e nesta secção foi feita uma micro-difração de elétrons que ressaltou a cristalinidade desta partícula, onde o elemento Ti foi identificado, confirmando, portanto que as partículas menores agregadas as partículas maiores tratam-se de partículas de TiO_2 (Fig. 4.12b). O mesmo foi feito para a amostra que possui 1 % em peso de TiO_2 e não apresentava as partículas segregadas como nas amostras com maior quantidade de TiO_2 . O resultado da microdifração ressaltou a presença da SiO_2 , não apresentando titânia (Fig. 4.12a).

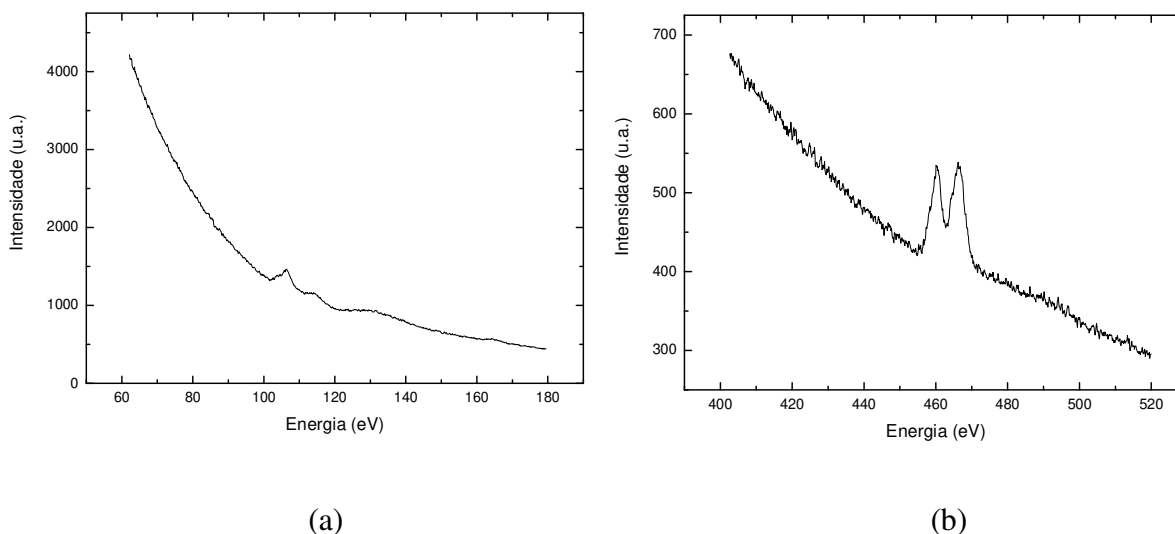


Figura 4.12. Microdifrações das amostras com (a) 1 e (b) 22 % em peso de TiO_2 .

Zhang & Bandfield, 2000, relataram que cristalitos de anatásio menores que 14 nm são altamente estáveis e não se converterão em rutilo. O crescimento da fase rutilo acontece quando um cristalito de rutilo entra em contato com um cristalito de anatásio formando um grande cristalito de rutilo ou quando um dos cristalitos de rutilo nucleia junto. Como a oxidação procede na região de interface, o titânio pode transformar-se diretamente em rutilo.

A transformação de fase anatásio-rutilo é dependente da temperatura e da duração do tratamento térmico. Contudo testes foram efetuados dobrando o tempo de permanência da preforma porosa no forno de consolidação totalizando um período de 4 horas. Porém a fase rutilo não foi observada nos difratogramas de difração de raios-X. A transformação para rutilo pode ser inibida pela presença de Ti^{4+} nas regiões intersticiais da rede [EHRMAN et al., 1998].

Pela técnica de difração de raios X amostras “soot” apresentaram a fase anatásio, indicando que a cristalização também ocorre durante a deposição para amostras com concentrações acima de 12 % em peso de TiO_2 .

4.1.3. Efeitos da temperatura na opacidade

As amostras confeccionadas pelo processo VAD passaram pela etapa de consolidação no forno elétrico de consolidação IKOMA Co. que possui uma temperatura máxima de programação de 1460 °C [SEKIYA, 2001]. Entretanto, durante a vida útil do tubo de sílica, onde a preforma de “soot” é inserida para ser tratada termicamente, pode ocorrer uma queda de temperatura próxima de 200 °C. Portanto, a temperatura de consolidação pode variar em torno de 1260 a 1460 °C no processo de consolidação.

Para concentrações abaixo de 5 % em peso de TiO_2 , o tratamento térmico no processo de consolidação se mostrou eficiente para tornar as amostras totalmente transparentes. Porém para concentrações acima desta, a temperatura do forno de consolidação se mostrou insuficiente para tornar a amostra totalmente transparente. Amostras com concentrações de 8,2 e 10,0 % em peso de TiO_2 (Fig. 4.13) que se apresentavam totalmente opacas foram tratadas termicamente a temperaturas superiores a 1400 °C. Estas temperaturas foram obtidas no tratamento térmico das amostras diretamente na chama do maçarico de $\text{H}_2\text{-O}_2$. Através de um pirômetro óptico a temperatura da chama foi estimada próxima a 1600 °C.

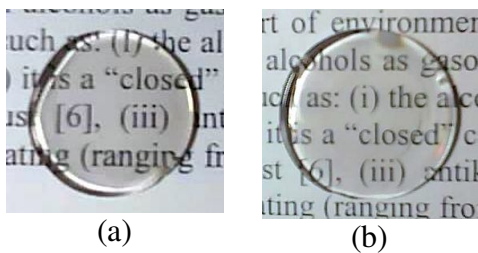


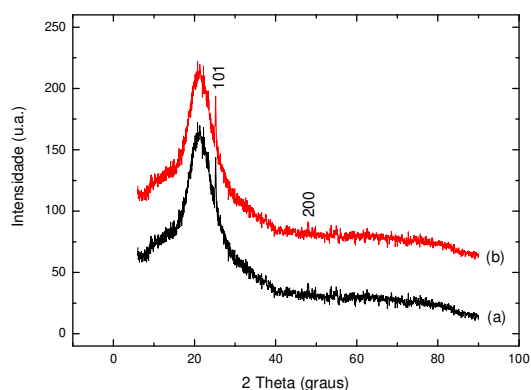
Figura 4.13. Amostras tratadas termicamente direto em chama contendo (a) 10 % em peso de TiO_2 (ST027-IT) e (b) 8.2 % em peso de TiO_2 (ST035-IT).

Uma amostra com concentração de 14,1 % em peso de TiO_2 foi tratada diretamente em chama também, porém com a diferença que desta vez o fluxo de oxigênio era maior do que o utilizado nos tratamentos anteriores, provocando o aumento da temperatura da chama (Fig. 4.14).

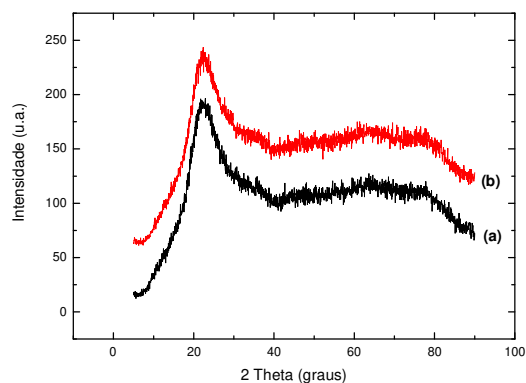


Figura 4.14. Amostra ST049-IT tratada termicamente acima de 1600 °C.

Os difratogramas a seguir relacionam antes e depois do tratamento térmico para as amostras com concentração de 8.2; 10.0 e 14.1 % em peso de TiO_2 mostrando que estão amorfas (Fig. 4.15 a 4.17).

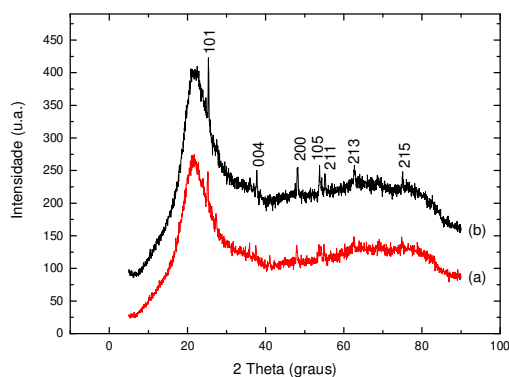


ST035I – antes do Tratamento Térmico

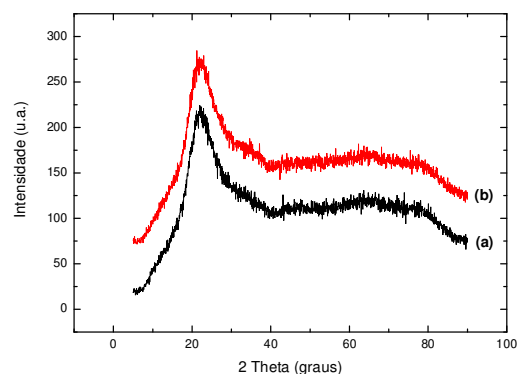


ST035IT – depois do tratamento térmico

Figura 4.15. Difratogramas de raios X da amostras ST035-I e IT para diferentes regiões: (a) região do centro e (b) região da borda.

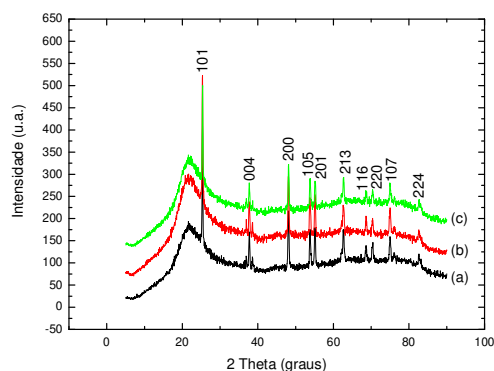


ST027I – antes do Tratamento Térmico

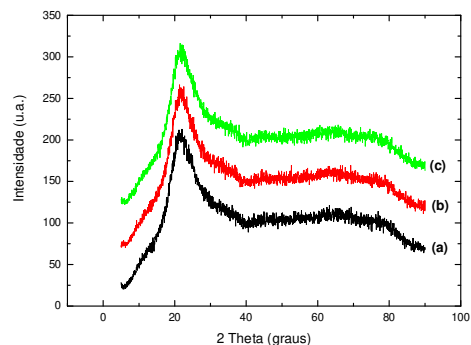


ST027IT – depois do tratamento térmico

Figura 4.16. Difratomogramas de raios X das amostras ST027I para diferentes regiões: (a) região da borda e (b) região do centro. A amostra ST027IT apresenta (a) região do centro e (b) região da borda.



N049I – antes do Tratamento Térmico



N049IT – depois do tratamento térmico

Figura 4.17. Difratomogramas de raios X das amostras ST049I-IT para diferentes regiões: (a) região escura; (b) região da intermediária e (c) região opaca.

No processo de consolidação ocorrem basicamente duas etapas: a densificação da preforma porosa e o colapsamento das bolhas (microcavidades). Acredita-se que a temperatura utilizada na consolidação não seja suficiente para eliminar a porosidade das amostras com concentrações

acima de 7.5 % em peso de TiO_2 . Os tamanhos dos cristais fica restritos aos tamanhos dos poros que ficam ancorados dentro das ligações de Ti-O-Si. Com o aumento da temperatura houve energia suficiente para quebrar as pontes de ligação e mudar a estrutura do material formando um material amorfo. A presença das fases anatásio e rutilo não foram detectados nas amostras.

Acredita-se, portanto que a concentração de TiO_2 na matriz de sílica defina a porosidade do material e assim a necessidade de temperaturas mais altas para transformar a preforma “*soot*” em material vítreo transparente.

Os resultados de FRX indicam que as amostras ST035-I e ST049-I após o tratamento térmico não apresentaram grandes variações no seu perfil de concentração. A amostra ST027-I apresentou maior variação do seu perfil na região central, contudo as variações apresentadas não excedem a imprecisão da medida de FRX que é de $\pm 0,5$ % em massa de titânio (Fig. 4.18).

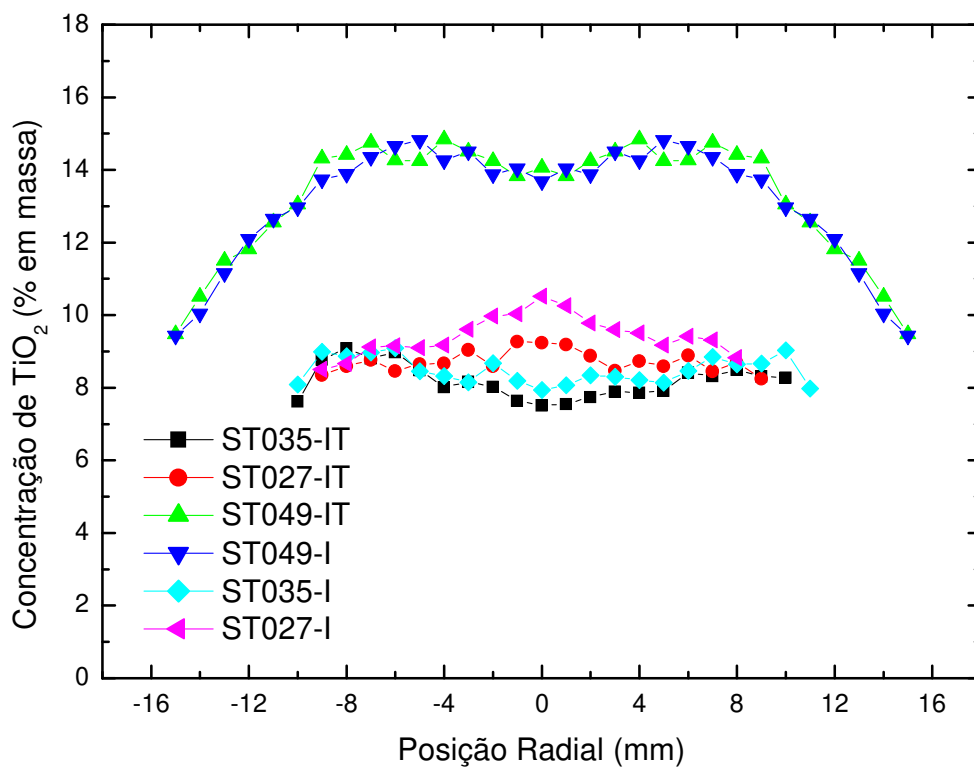


Figura. 4.18. Perfil de dopagem após tratamento térmico na chama.

4.2 Estrutura do material: XAFS

Para a amostra padrão, a região próxima à borda apresenta três pré-picos de baixa intensidade que são característicos da fase rutilo e anatásio (octaédricos) e são atribuídos a transições eletrônicas [BLASCO, 1993]. Já na simetria tetraédrica a estrutura da pré-borda apresenta um único pico de alta intensidade, sendo assim possível identificar a coordenação 4 ou 6 do titânio pelos dados obtidos por XANES (posição e altura). O padrão de titânio (rutilo) encontra-se em estrutura octaedral, apresentando alta simetria. Também são apresentados padrões de anatásio e titanato de bário (Ba_2TiO_4) (Fig. 4.19). Observamos que amostras com maior quantidade de titânia apresentaram estrutura semelhante a do padrão octaedral (rutilo ou anatase) e amostras com menor quantidade de titânia apresentaram pré-borda semelhante à estrutura tetraedral, como a do padrão de Ba_2TiO_4 [GREEGOR et al., 1983].

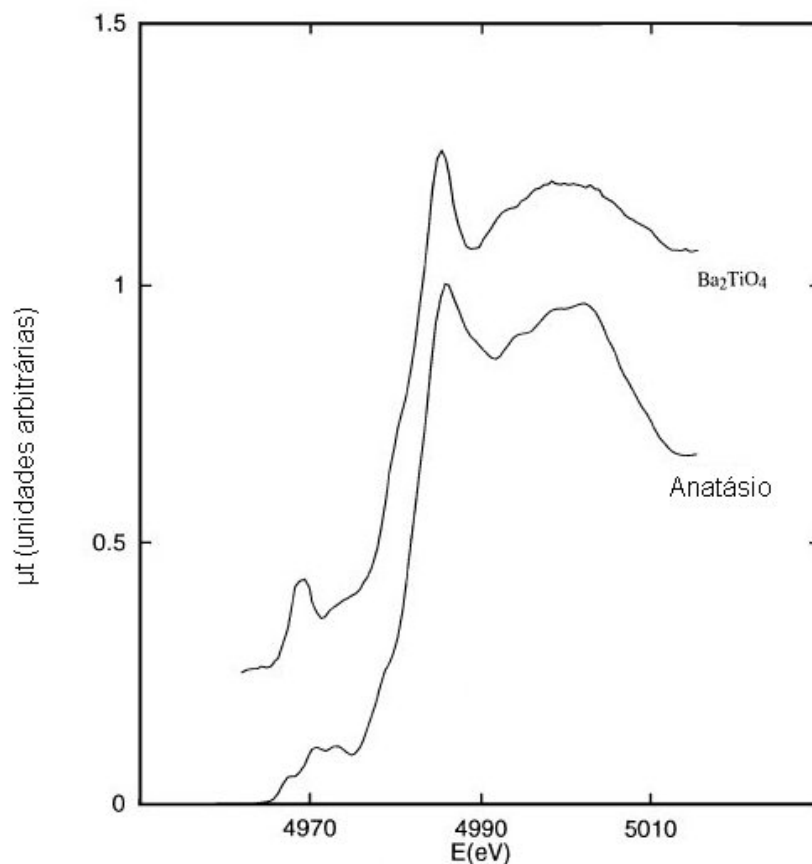


Figura 4.19. Espectro de XANES do anatásio (TiO_2) e Ba_2TiO_4 , sendo íon de titânio Ti(IV) [ALMEIDA, 1997].

O espectro de XANES das amostras de sílica-titânia com concentração de 4 a 11 % em peso de TiO_2 é apresentado na Figura 4.20. Uma amostra padrão também foi medida. Trata-se de uma amostra comercial de uma das fases cristalinas da titânia, o rutilo que possui estrutura octaedral.

Conforme a quantidade de titânia diminui na amostra a intensidade do pré-pico aumenta, embora a posição do pré-pico permaneça a mesma em 4968,6 eV. Este comportamento do pré-pico sugere que as amostras apresentam valência Ti^{4+} [FARGES et al., 1997].

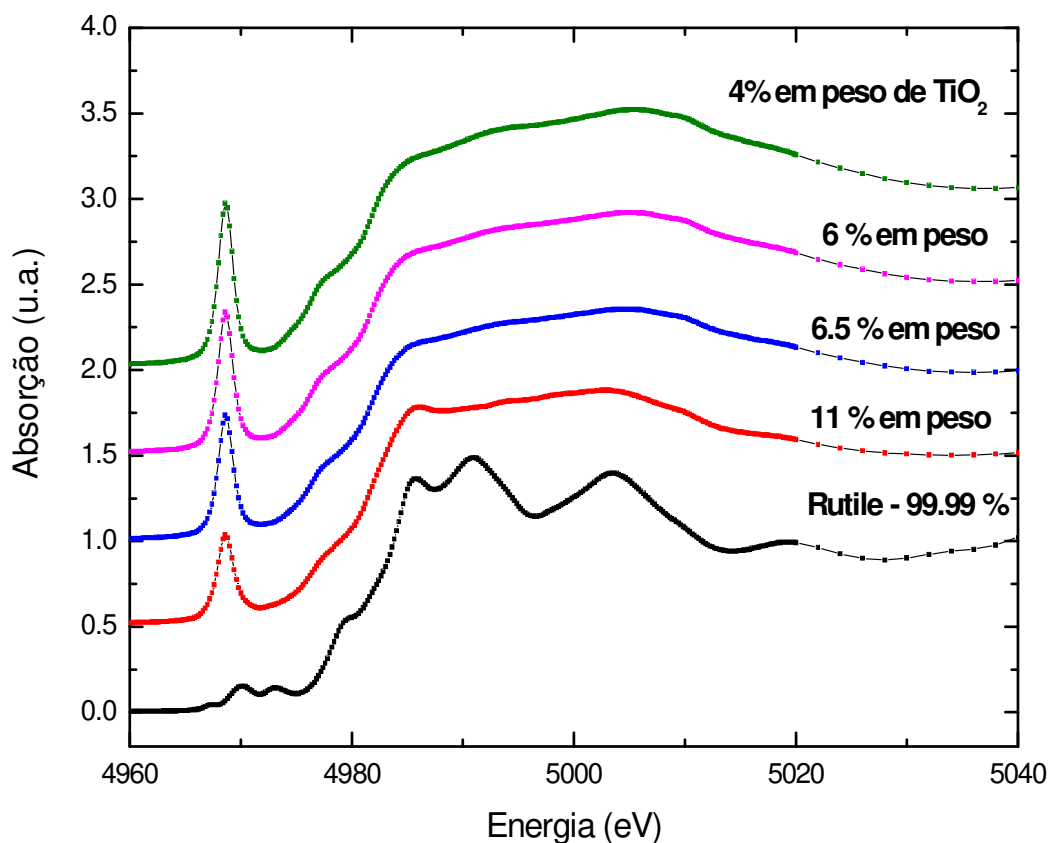


Figura 4.20. Espectro de XANES para amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Através da relação entre as áreas dos pré-picos, foi possível estimar a fração de coordenação das amostras (Equação 3.1). O resultado mostra que com o aumento da concentração de titânia a fração de Ti^{4+} na coordenação 4 está diminuindo enquanto a fração de Ti^{4+} na coordenação 6 está aumentando, indicando, portanto, uma mudança na estrutura de tetraédrica para octaédrica (Fig. 4.21).

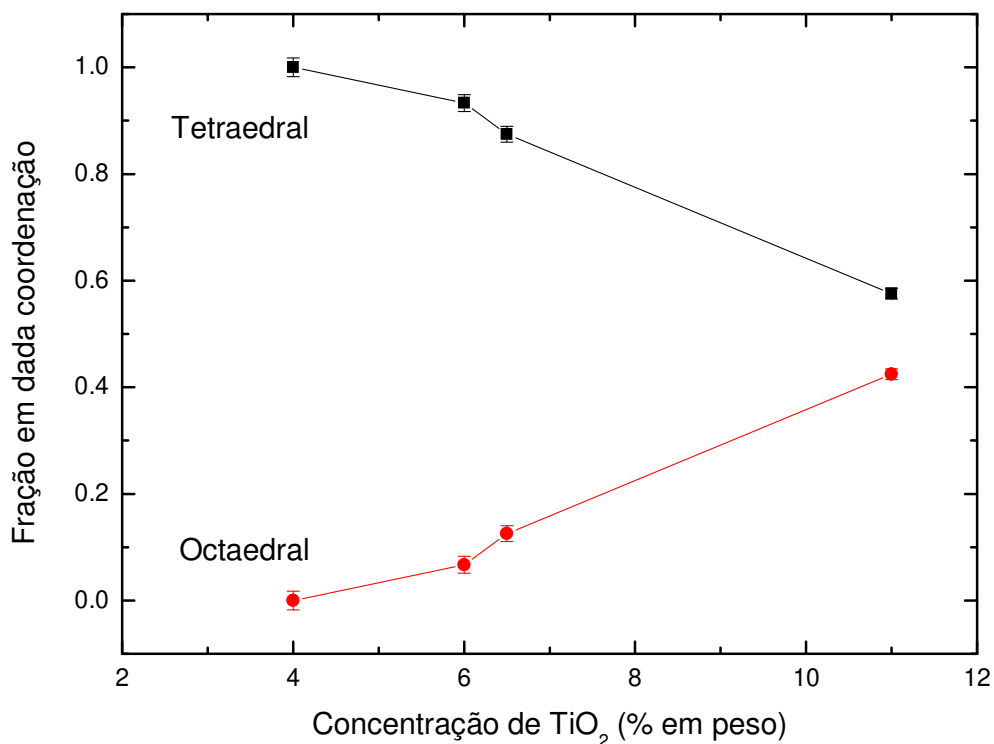


Figura. 4.21. Fração das estruturas tetraedral e octaedral presentes nas amostras.

Através de uma proporção entre os valores teóricos para os números de coordenação tetraedral e octaedral, 4 e 6, respectivamente e os valores obtidos para fração de coordenação (f) citados acima (Fig. 4.21) que expressam a fração tetraédrica no material numa escala que varia de 0 a 1, foi possível estimar um valor para o número de coordenação (n) das amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ baseado nos dados de XANES (Equação 4.1) [SANDSTROM, 1980].

<i>Número de Coordenação</i>	<i>Fração de coordenação</i>
6	0
<i>nc</i>	<i>f</i>
4	1

$$nc = -2 \cdot (f - 1) + 4 \quad [4.1]$$

Estes valores de número de coordenação das amostras são apresentados na Tabela 4.3. Segundo a técnica de XAFS a incerteza do número de coordenação é de aproximadamente 20% [ESQUIVAS, L. & DEL SOLAR, M. R., 1997]. Esta porcentagem de erro está coerente com valores percentuais encontrados em literatura para o beamline BL9A do Photon Factory [YOSHITAKE, H. et al., 2003 e BAIDYA, T. et al., 2008]. Devido ao seu caráter local a técnica de XAFS pode ser aplicada para materiais amorfos ou cristalinos, pois testa a estrutura na vizinhança em torno do átomo excitado, ou seja, o ordenamento a curta distância. Por isso a técnica de XANES é importante, pois permite a identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor, além de técnicas de caracterização complementar como o DRX que auxiliam na identificação da estrutura.

Tabela 4.3 – Valores de NC ou CN – número de coordenação.

Nome da Amostra	Concentração de TiO₂ (% em peso)	Número de Coordenação
ST026I	4,0	4,0 ± 0,8
ST029I	6,0	4,1 ± 0,8
ST030	6,5	4,2 ± 0,8
ST037I	11,0	4,8 ± 0,8

Para as amostras com concentrações inferiores a 8 % em peso de TiO₂, observou-se número de coordenação próximo a 4 e um aumento na intensidade da pré-borda, indicando estrutura tetraedral. Resultados de DRX revelam que o material encontra-se amorfo. Segundo estudo realizado por GREEGOR et al., o Ti entra substitucionalmente na estrutura da matriz de sílica para baixas concentrações de TiO₂, predominando a estrutura tetraedral. Com o aumento da

concentração de TiO_2 no material observou-se um decréscimo na intensidade da pré-borda, indicando que as regiões de geometria de coordenação tetraédricas tornam-se saturadas e o Ti começa a agregar-se como titânia na fase rutilo ou anatásio [SANDSTROM, 1980].

Para a amostra com 11 % em peso de TiO_2 , observou-se a presença da fase anatase por DRX, indicando que parte do titânio apresenta estrutura octaedral. Neste caso, verifica-se que o número de coordenação encontrado ($\text{CN} = 4,8$) corresponda a uma média proporcional ao CN da estrutura tetragonal (4) e octaedral (6). Entretanto, ainda existe a possibilidade deste titânio apresentar a coordenação 5, conforme estudo feito por FARGES et al. (1997), contribuindo também para o aumento do valor do CN.

4.3. Transmitância UV-VIS-NIR

Os resultados de transmitância são mostrados na Figura 4.22. A baixa transmitância (menor que 83 %) é decorrente de problemas no polimento (acabamento óptico). Lentes litográficas devem apresentar transmitância superior a 95 % para o comprimento de onda 362 nm, que significa que o material pode ser utilizado como um material óptico dentro da faixa do visível e próximo a faixa do infravermelho [YU & YUAN, 2003]

Observam-se quedas bruscas no espectro de transmitância que podem ser atribuídas a troca do detector durante a medida. Nos espectros de transmitância são observadas duas absorções que ocorrem em torno de 2322 e 2750 nm ($\sim 4306,6$ e $3636,4 \text{ cm}^{-1}$) que correspondem ao OH [DAVIS et al. 1996].

Amostras com concentrações acima de 4.0 % em peso de TiO_2 apresentaram uma queda suave próxima a região do visível em relação as amostras com concentrações de 1.2 e 0.6 % em peso de TiO_2 . Isso ocorre porque o excesso de TiO_2 não é dissolvido na matriz de sílica formando cristais tornando-a opaca na região do visível e também em função do efeito do polimento. A dissolução destes cristais ocorre com tratamento térmico a temperaturas próximas a 1400°C e em

geral aumentam com o aumento da quantidade de TiO_2 [ARMISTEAD, 1954]. Na região do UV (100-400 nm) também é possível visualizar esta queda mais acentuada em função do material se tratar de uma composição, onde a quantidade de titânia na amostra influi através de diferenças sutis no comprimento de onda. Uma amostra com maior quantidade de titânia apresenta um comprimento de onda (de corte) maior, conforme pode ser observado na Figura 4.23.

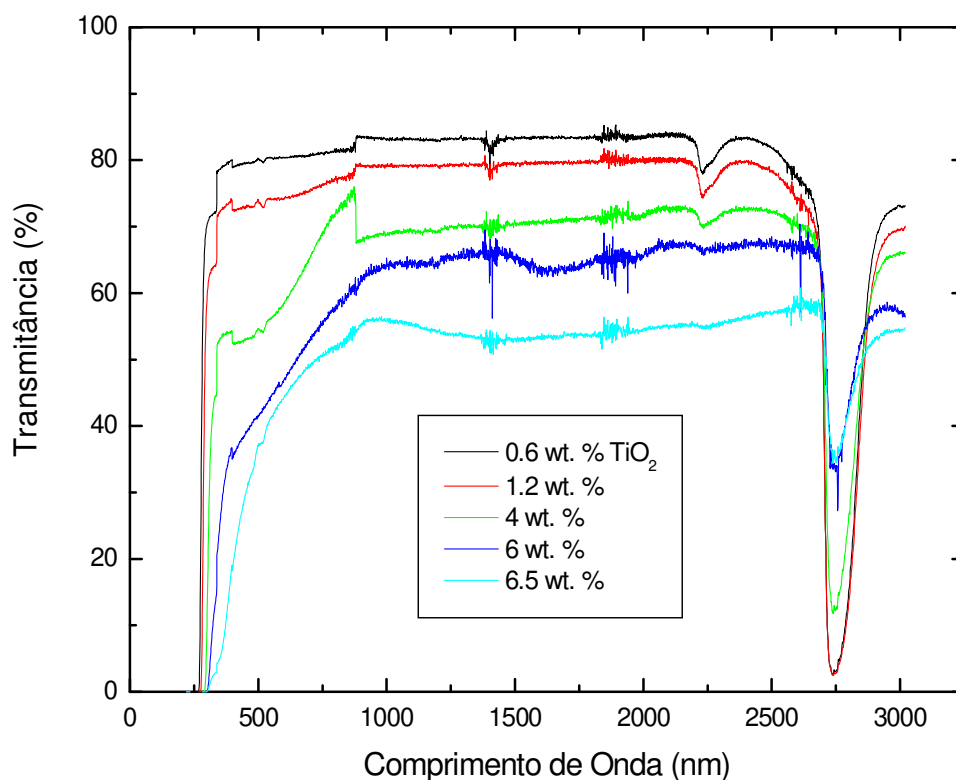


Figura 4.22. Transmissão das amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Entretanto, foi possível verificar que o comprimento de onda de corte (próximo a zero) para todas as amostras está em torno de 300 nm, o que dá suporte aos resultados de XANES de que o material apresenta a valência Ti^{4+} (amostras com valência Ti^{3+} apresentariam comprimento de onda de corte em torno de 500 nm) (Fig. 4.23) [KAZUAKI & MORIMOTO, 2004]. Este resultado é importante porque amostras que possuem valência Ti^{4+} apresentam índice de refração maior do que amostras Ti^{3+} .

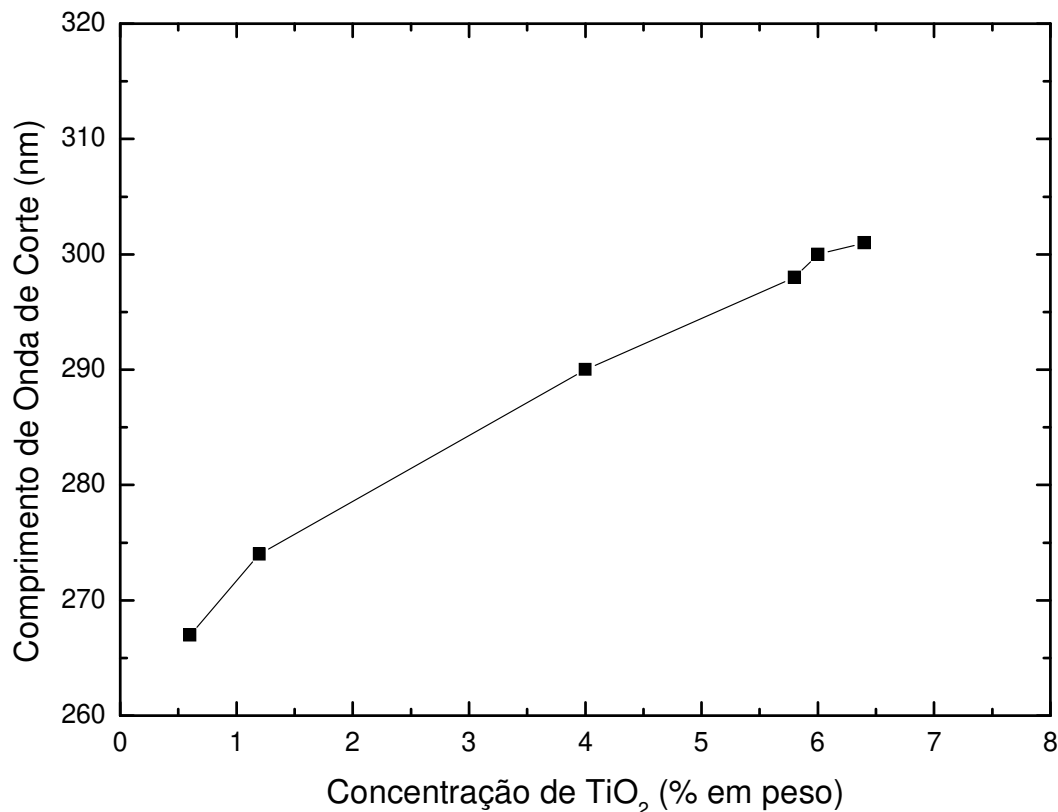


Figura 4.23. Comprimento de onda de corte em amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

4.4. Índice de Refração

Medidas do índice de refração sugerem uma relação linear com a quantidade de titânia [SHELBY, J.E., 2005]. As medidas realizadas no LIQC são apresentadas na Figura 4.24 junto com os valores para índice de refração, segundo literatura. Com o aumento da concentração de titânia no material (concentrações entre 10 a 16 % em peso de TiO_2 – região metaestável) há maior probabilidade de separação de fase ou do Ti ter número de coordenação 6. Isso resulta num aumento da densidade com um aumento das regiões ricas em TiO_2 [SCHULTZ, 1976]. A amostra com 8 % em mol de TiO_2 (~ 10 % em peso de TiO_2) apresentou valor de índice de refração inferior a tendência apresentada pela demais amostras produzidas pelo LIQC. Acredita-se que esta amostra pertencente a região metaestável não sofreu um rearranjo significativo em sua

estrutura. Embora a Figura 4.21 mostre que as frações da estrutura octaedral aumentem com o aumento da concentração, acredita-se que este aumento não tenha sido homogêneo na amostra. Contudo os valores de índice das amostras de sílica-titânia produzidas no LIQC apresentaram uma tendência consistente com valores obtidos por literatura.

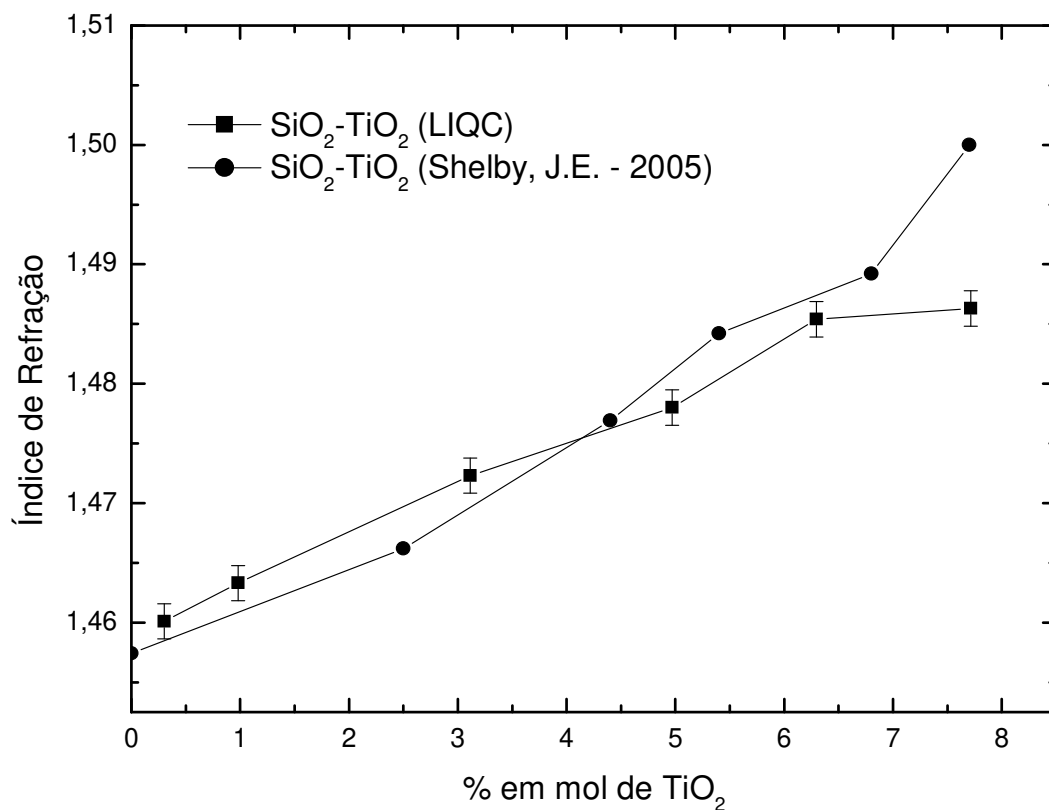


Figura 4.24. Índice de refração do vidro sílica-titânia em função da fração molar de TiO_2 .

Capítulo 5

Conclusões

Amostras consolidadas a temperatura de 1400 °C com concentrações de titânia acima de 7,5 % em peso se apresentaram opacas, e contendo fases cristalinas. Acreditou-se que o efeito da opacidade ocorresse em função do grau de cristalinidade. Porém verificou-se que para obter um vidro homogêneo e transparente de sílica-titânia era necessário utilizar temperaturas acima de 1400 °C na etapa de consolidação. Através de tratamento térmico direto em chama com temperaturas superiores a 1500 °C amostras opacas e brancas tornaram transparentes e homogêneas. Por difração de raios X foi possível verificar que o material $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ tratado direto em chama apresentou-se amorfo, transparente e sem manchas para concentrações de TiO_2 acima de 8.2 % em peso.

Verificou-se também a dependência do valor do índice de refração e da transmitância em função da concentração de titânia. Sendo que para obter o índice de refração de interesse da indústria óptica ($n \sim 1,50$) é necessário aumentar a concentração de TiO_2 no material para valores próximos a 10 % em mol de TiO_2 .

Para as amostras “*soot*” verificou-se a presença da estrutura anatásio em concentrações acima de 12,0 % em peso de TiO_2 , indicando que a cristalização pode ocorrer no processo de deposição para concentrações acima desta citada, conforme foi verificado nas medidas de DRX e

MET. Portanto a presença de cristalinidade nos processos de deposição e consolidação das amostras é dependente da quantidade de TiO_2 .

Informações obtidas pela técnica de XANES com relação a características da pré-borda indicam valência Ti^{4+} e sugerem que as amostras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com concentrações acima de 7,5 % em peso de TiO_2 apresentam-se octaédricas. Estas informações estão em conformidade com os dados de DRX que identificam a estrutura octaédrica como sendo a fase anatase. A valência Ti^{4+} sugere que as amostras possuem absorção em torno de 300 nm o que está em acordo com o comprimento de onda de corte que está em torno desta faixa obtido pela medida de transmitância e sugere que o material possui um alto índice de refração, conforme verificado através das medidas mostrada na Figura 4.22.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Estudo utilizando outras técnicas de caracterização, tais como, SAXS (Espalhamento de Raios X a baixo ângulo) e BET podem implementar este estudo, trazendo informações com relação a porosidade do material e a distribuição das heterogeneidades. Medidas de SAXS agregariam maiores informações com relação a alterações estruturais que podem afetar medidas ópticas. Também seria de grande interesse quantificar o coeficiente de expansão térmica das amostras.

6. Trabalhos Publicados (2006-2008)

- Nunes, C. C., Ono, E., Gusken, E., Santos, J. S., Suzuki, C. K. “The study of local structure in sílica-titânia glass by XAFS”, *Photon Factory Activity Report 2006*, v. 24, pp. 170, 2006.
- Gusken, E., Nunes, C. C., Ono, E., Santos, J. S., Suzuki, C. K. “Study of GeO₂ addition in silica-germania glasses by XAS”, *Photon Factory Activity Report 2006*, v. 24, pp. 169, 2006.

Referências

- AIZAWA, M., NOSAKA, Y., FUJI, N., “Preparation of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ glass via sol-gel process containing a large amount of chlorine”, *J. Non-Crystalline Solids*, v. 168, pp. 49-55, 1994.
- ALKEMPER, J., SCHUHMACHER, J., HACK, H., SOHR, O. “ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass body with improved resistance to radiation”, Patente US 0215412, 2005.
- ALMEIDA, R., “Spectroscopy and structure of sol-gel systems”, *J. Sol-Gel Sci. Tech*, v. 13, pp. 51-59, 1998.
- ALMEIDA, R. M., MARQUES, M. I. B., ORIGNAC, X., “EXAFS and XANES studies of silica-titania sol-gel films”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, v. 8, pp. 293-297, 1997.
- ANDERSON, C., BARD, A. J., “An improved photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ prepared by a sol-gel synthesis”, *J. Phys. Chem.*, v. 99, pp. 9882-9885, 1995.
- ANDERSON, C., BARD, A. J., “Improved photocatalytic activity and characterization of mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ materials”, *J. Phys. Chem. B*, v. 101 (14), pp. 2611-2616, 1997.
- ARMISTEAD, W. H., “High-temperature thermometer tube and glass therefore”, Patente U.S. 2691855, 1954.
- ATIK, M., ZARZYCKI, J., “Protective $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ coatings on stainless steel sheets prepared by dip-coating”, *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 13 (17), pp. 1301-1304, 1994.
- BAIDYA, T., PRIOLKAR, K. R., SARODE, P. R., HEGDE, M. S., ASAKURA, K., TATENO, G. & KOIKE, Y., “Local structure of Pt and Pd ions in $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$: X-ray diffraction, x-ray photoelectron spectroscopy, and extended x-ray absorption fine structure”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, pp. 124711-8, 2008.

- BLASCO, T., CAMBLOR, M.A., CORMA, A. & PÉREZ-PARIENTE, J., “The state of Ti in titanoaluminosilicates isomorphous with zeolite β ”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115 (25), pp. 11806-11813, 1993.
- BOEK, H. D., HECKLE, C. E., MOLL, J., SMITH, C. M., “Synthetic silica glass optical material having high resistance to optically induced index change”, Patente US 7265070, 2007.
- CLASEN, R., MANGOLD, H., DELLER, K., SCHNEIDER, G., WAGNER, C., “Process for producing $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses having a low coefficient of thermal expansion”, Patente US 6796143, 2004.
- D’ORAZIO, A. D., SARIO, M., MESCIA, L., PETRUZZELLI, V., PRUDENZANO, F., CHIASERA, A., MONTAGNA, M., TOSELLO, C., FERRARI, M., “Design of Er^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ planar waveguide amplifier”, *J. Non-Crystalline Solids*, v. 322, pp. 278-283, 2003.
- DAVIS Jr, C. L., HRDINA, K. E., SABIA, R. & STEVENS, H., “Extreme ultraviolet soft X-Ray projection lithographic method and mask devices”, Patente US. 6576380, 2003.
- EDAHIRO, T., KAWACHI, M., SUDO, S., TOMARU, S., “Deposition properties of high-silica particles in the flame hydrolysis reaction for optical fiber fabrication”, *J. Appl. Phys.*, v. 19 (11), pp. 2047-2054, 1980.
- ESQUIVAS, L. & DEL SOLAR, M. R., “Short-range order of titânia doped sílica sono-aeroge”, *J. Non-Crystalline Solids*, v. 220, pp. 45-51, 1997.
- EHRMAN, S. H., FRIEDLANDER, S. K., ZACHARIAHT, M. R., “Characteristics of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame”, *J. Aerosol Science*, v. 29 (5/6), pp. 687-706, 1998.
- FARGES, F., BROWN Jr., G. E. & REHR, J., “Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: comparison between theory and experiment”, *J. Physical Review B*, v. 56 (4), pp. 1809-1819, 1997.
- GAO, X. & WACHS, I. E., “Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties”, *Catalysis Today*, v. 51, pp. 233-254, 1999.
- GOLÇALVES, J. E. *Estudo, Caracterização, Propriedades e Aplicações do Óxido Binário $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e Antimonatos dos Óxidos Binários $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$* . Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2000, 127 p. Tese (Doutorado).

- GREGOR, R. B., SANDSTROM, D. R., WONG, J. & SCHULTZ, P. J., “Investigation of TiO₂-SiO₂ glasses by X-Ray absorption spectroscopy”, *J. Non-Crystalline Solids*, v. 55, pp. 27-43, 1983.
- GUSKEN, E., MONTESCOZ, R. E., RAIZER, K., TAKEISHI, R. T., SOUZA, H. G. E., MEIRELLES, B. M., RODRIGUES, M. T. M., ROSSELL C. E. V. & SUZUKI, C. K. *Quality and productivity improvements of bioethanol production by using an on-line optical fiber sensor system*. In: Anais do V Workshop Internacional Brasil – Japão, Unicamp, Campinas, Brasil, 29 de Outubro a 01 de Novembro de 2007.
- HAO, X., FAN, X., WANG, Z., WANG, M., “Fluorescence properties of rhodamine B-doped SiO₂-TiO₂ films prepared by sol-gel process”, *Mater. Lett.*, v. 51, pp. 245-249, 2001.
- HRDINA, K. E. & SABIA, R., “Method of making silica-titania extreme ultraviolet elements”, Patente US. 0045318, 2004.
- HRDINA, K. *Production and properties of ULE[®] glass with regards to EUV masks*. In: The International workshop on Extreme Ultraviolet Lithography, Monterey Marriott Hotel, 10 a 13 de Outubro de 1999.
- HIRAO, K., TANAKA, K., FURUKAWA, S. & SOGA, N., “Anomalous temperature dependence of the sound velocities of SiO₂-TiO₂ glasses”, *J. Mater. Sci. Lett.* 14(10), pp. 697-699, 1995.
- HUANG, Y. & TIONG-HO, S., “Superhigh numerical aperture (NA>1.5) micro gradient-index lens based on a dual-material approach”, *Optics Letters*, v. 30 (11), pp. 1291-1293, 2005.
- IWAHASHI, Y. & KOIKE, A. “Silica glass containing TiO₂ and process for its production” Asahi Glass Company Limited, Patente WO 2004/089839, 2004.
- IZAWA, T., SUDO, S. *Optical Fiber: Materials and fabrication*. KTK Scientific Publishers, Tóquio, pp. 186, 1987.
- KARTHIKEYAN, A. & ALMEIDA, R. M., “Crystallization of SiO₂-TiO₂ glassy films studied by atomic force microscopy”, *J. Non-Crystalline Solids*, v. 274, pp.169-174, 2000.
- KAZUAKI, Y., MORIMOTO, Y., “Optical absorption properties of TiO₂-doped silica glass in UV-VUV region”, *J. Non-Crystalline Solids*, v. 349, pp. 120-126, 2004.
- KINNIARD, S. P. & CAMPEOTTO, A., “Method for manufacturing high opacity, durable pigment”, Patente US 6528568, 2003.

- MURATA, H. Handbook of Optical Fibers and Cables. Marcel Dekker, Inc., Cap. 2: Optical Fibers, pp. 15-37 (1988).
- NETO, B. C. V. *Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa*. Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza – CE. Dissertação de Mestrado defendida em Março de 2006.
- NIED, H. F. & RUDMANN, A. A. Aerospace Scien. Meet Exhibit (AIAA), 31st, Reno, NV, 12p., Jan 11-14 (1993).
- ONO, E., SEKIYA, E. H., TORIKAI, D., GUSKEN, E. & SUZUKI, C. K. “Sistema de automação e controle da uniformidade geométrica de preformas para fibras óticas”, anais do II COBEF, Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, de 18–21/05/2003, Uberlândia, 2003.
- ONO, E. *Desenvolvimento de tecnologia para produção de materiais à base de sílica-titânia*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Departamento de Engenharia de Materiais. Tese de Doutorado defendida em Fevereiro de 2008.
- OTUBO, L. *Técnicas de caracterização de nanopartículas metálicas funcionalizadas*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 24p. Monografia, 2005.
- PARKER, A., “Extreme ultraviolet lithography – Imaging the future”, *Science and Technology Review*, pp. 4-9, 1999.
- PENNER-HAHN, J. E., “X-Ray absorption spectroscopy in coordination chemistry”, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 190-192, pp. 1101-1123, 1999.
- SANDSTROM, D. R., LYTLE, F. W., WEI, P. S. P., GREGOR, R. B., WONG, J. & SCHULTZ, P., “Coordination of Ti in TiO₂-SiO₂ glass by X-Ray absorption spectroscopy”, *J. Non-Crystalline Solids*, v. 41, pp. 201-207, 1980.
- SANTOS, D. R. *Estudo da estrutura e ordem local de partículas nanocristalinas usando técnicas de difração de raios X, absorção e espalhamento de raios X*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Glen Wataghin”, Campinas – SP. Tese de Doutorado defendida em 1996.

- SANTOS, J. S. S., ONO, E. & SUZUKI, C. K., “Automation for monitoring of the refractive index profile of vapor-phase-deposited soot preforms for optical fiber”, *Rev. Sci. Instrum.*, v. 77 (5), n° 055106, 2006.
- SCHULTZ, P. C., “Binary titania-silica glasses containing 10 to 20 wt% TiO_2 ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 59 (5-6), pp. 214-219, 1976.
- SEKIYA, E. H. *Estudo do processo de deposição e consolidação da preforma de sílica vítrea para fibras ópticas pelo método VAD*. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, Campinas – SP. Tese de Doutorado defendida em Julho de 2001.
- SHELBY, J. E., “Density of TiO_2 -doped vitreous silica”, *Phys. Chem. Glasses*, v. 46 (5), pp. 494-499, 2005.
- SUZUKI, C. K., Gusken, E., Mercado, A. C., Fujiwara, E. & Ono, E. “Sistema de sensoriamento óptico para combustíveis líquidos”, INPI, Patente de Invenção PI0703260-9, 06-08-07 (depósito), 2007.
- SUZUKI, C. K., SHIMIZU, H. & TORIKAI, D. “Implantação da tecnologia VAD: preforma para fibras ópticas”, Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, A. Lindóia, pp. 32-35, 8-11 Dez/1996.
- SUZUKI, C. K., TORIKAI, D., SEKIYA, E., OGATA, D. Y., TOMIYAMA, M., ONO, E., GUSKEN, E. & CUEVAS, R. F., “Fibras ópticas no Brasil: Inovação tecnológica usando o método VAD”, Anais do Sulmat 2000, Congresso de Ciência de Materiais, 12 a 16/09/2000, Joinville, p. 172-179, CD-ROM, 2000.
- TELEKI, A., PRATSINIS, S. E., WEGNER, K. & JOSSEN, R., “Flame-coating of titania particles with silica”, *J. Mate. Res.*, v. 20 (5), pp. 1336-1347, 2005.
- VISWANATH, R. N. & RAMASAMY, S., “Study of TiO_2 nanocrystallites in TiO_2 - SiO_2 composites”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 33, pp. 49 -56, 1998.
- YOSHITAKE, H., SUGIHARA, T. & TATSUMI, T., “XAFS study on the local structure of Ti in amorphous mesoporous titania”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 5, pp. 767-772, 2003.

- YU, J. C., ZHANG, L. & YU, J. “Rapid synthesis of mesoporous TiO_2 with high photocatalytic activity by ultrasound-induced agglomeration”, *New J. Chem.*, v. 26, pp. 416–420, 2002.
- YU, W. X. & YUAN, X. C., “Fabrication of refractive microlens in hybrid $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sol-gel glass by electron beam lithography”, *Optics Express*, v. 11(8), pp. 899-903, 2003.
- YU-ZHANG, K., BOISJOLLY, G., RIVORY, J., KILIAN, L. & COLLIEX, C., “Characterization of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ multilayers by high resolution transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy”, *Thin Solid Films*, v. 253 (1-2), pp. 299-302, 1994.
- ZHU, D. & KOSUGI, T., “Thermal conductivity of $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed”, *J. Non-Crystalline Solids*, v. 202, pp. 88-92, 1996.