

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOVIDROS DE SÍLICA PARA PREFORMA  
DE FIBRA ÓPTICA**

**Autor : Masahiro Tomiyama  
Orientador: Carlos Kenichi Suzuki**

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOVIDROS DE SÍLICA PARA PREFORMA  
DE FIBRA ÓPTICA**

Autor : **Masahiro Tomiyama**  
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

Curso: Engenharia Mecânica.  
Área de concentração: Materias Cerâmicos

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2003  
S.P. – Brasil

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

**TESE DE DOUTORADO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOVIDROS DE  
SÍLICA PARA PREFORMA DE FIBRA ÓPTICA**

**Autor : Masahiro Tomiyama  
Orientador: Carlos Kenichi Suzuki**

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

Campinas,

## **Dedicatória**

à minha esposa Kazuko,  
às filhas Meire e Cintia  
e aos meus pais.

Não basta conquistar a sabedoria,  
é preciso usá-la.

(Cícero)

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, pela escolha do tema e pela orientação segura ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também pelas oportunidades criadas de interação com especialistas internacionais, na área de deposição axial fase vapor (VAD), para síntese de nanovidros, o que permitiu um aprofundamento no tema. Agradeço também pela valiosa chance que me foi concedida pelo orientador em desenvolver experimentos no SPring-8, Japão.

A Eduarno Ono, pela amizade, dedicação, incansável ajuda, e pela inestimável colaboração na análise, redação e revisão deste trabalho.

Ao Raul Cuevas, pelas discussões, sugestões e colaboração em todos os estágios de análise dos dados, que em muito contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Edmilton Gusken, Edson H. Sekiya, Delson Torikai, Daniela Y. Ogata, Cláudio Silveira, e Rita Jacon, pelo contínuo auxílio na condução dos experimentos, pela amizade e apoio.

Ao Prof. Dr. Armando H. Shinohara, pela chance atribuída na co-utilização da linha SAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em diversos projetos, e pela ajuda na análise e interpretação dos dados de SAXS. Agradeço também pela divulgação de uma parte deste trabalho na Conferencia Internacional de Espalhamento à Baixo Ângulo, realizado em Veneza, Itália em 2002.

Ao Prof. Dr. Kamal A. R. Ismail pelo importante apoio durante o meu programa de doutorado na Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

À todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, que ajudaram de forma direta ou indireta na conclusão deste trabalho.

À CAPES-PICDT, pelo apoio financeiro através da bolsa de doutorado.

À Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, por conceder-me o afastamento, e pelo incentivo ao longo dos quatro anos de trabalho na UNICAMP.

Aos membros da equipe da linha SAS, do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, pela assistência durante os experimentos, em particular à Profa. Íris Torriani.

Aos membros da equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica, do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, em especial ao seu coordenador, Dr. Daniel Ugarte, pela assistência e possibilidade de realizar experimentos.

Às instituições FAPESP, FINEP/PADCT, CNPq, CNPq/RHAE, e CAPES, pelo apoio financeiro concedido ao Laboratório Ciclo Integrado de Quartzos (LIQC), o que permitiu a realização deste trabalho.

## Resumo

Desenvolveu-se um estudo da influência dos parâmetros de deposição do processo de deposição axial fase vapor, VAD, nas propriedades geométricas e estruturais das nano-partículas de sílica pura e sílica-germânia que compõem a preforma porosa, tais como, o tamanho e a distribuição do tamanho das nanopartículas, e a flutuação de densidade eletrônica no intervalo de 3 a 80 nm. Para esta pesquisa, foram utilizadas diversas técnicas de caracterização, tais como, o espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX), e espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados revelam que através do controle dos parâmetros de deposição (tais como, a razão  $H_2/O_2$  da mistura de gases, a distância alvo-maçarico, e a temperatura da superfície de deposição), é possível minimizar a dispersão da distribuição de tamanhos das partículas, bem como da flutuação da densidade eletrônica, tornando o material mais homogêneo. Em termos de aplicações tecnológicas, este resultado é de vital interesse para minimizar o espalhamento Rayleigh, um dos principais efeitos causadores da atenuação da luz em fibras ópticas. Os resultados obtidos por espalhamento de raios-X à baixo ângulo e por microscopia eletrônica de varredura e transmissão permitiram desenvolver um novo modelo de formação das nanopartículas de sílica e seus agregados em partículas maiores. Da mesma forma, os estudos realizados revelaram uma evidência da formação dos “clusters” de germânia no processo de deposição.

Palavras chave: Nanovidros de sílica, preforma porosa, flutuação da densidade, tecnologia VAD, SAXS, MEV, MET, fibra óptica.

## **Abstract**

The present research reports the study of processing parameters to synthesize nanoparticles of pure silica and silica-germania (“soot”) by vapor-phase axial deposition, VAD method. It also shows the correlation of VAD parameters to the geometrical and structural properties of these nanoparticles, such as, the average size and the size distribution, and the density fluctuations in the interval 3 to 80 nm. Various characterization techniques have been used, such as, small angle X-ray scattering (SAXS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray fluorescence spectrometry (XFS). The results reveal that controlling the deposition parameters (e.g., the H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gases ratio, the torch-target distance, and the deposition surface temperature) allows making improvements on some key properties of “soot” to reduce the density fluctuations towards a more homogeneous material, and also to minimize the dispersion of particle size distribution. In terms of technological applications, the minimization of density fluctuations is directly related to the reduction of Rayleigh scattering, which is the main factor of light attenuation in optical fibers. Based on the SAXS, SEM and TEM results, a new model of nanoparticles and their aggregation into bigger particles formation has been developed. A clear evidence of germania clusters formation in the deposition process has also been revealed.

Key Word:

Silica nanoglasses, porous preform, density fluctuation, VAD technology, SAXS, SEM, TEM, optic fibers.

## Índice

<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
Introdução e Objetivos .....	1
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>4</b>
2.1    Técnica de Deposição Axial a Fase Vapor (VAD) .....	9
2.1.1    Deposição da preforma porosa.....	9
2.2    Atenuação devido ao espalhamento da luz. ....	13
2.3    Microestrutura da preforma porosa .....	17
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>22</b>
3.1    Microscópio Eletrônico de Varredura.....	22
3.1.1    Interação dos elétrons com a matéria .....	23
3.1.2    Elétrons Retro-Espalhados (BSE).....	25
3.1.3    Elétrons Secundários (Secondary Electrons – SE).....	25
3.1.4    Espectrometria de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectrometry – EDS) 26	
3.2    Espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS).....	27
3.3    GNOM.....	33
3.4    Preparação da amostra.....	35
3.4.1    Deposição da preforma porosa.....	37
3.4.2    “Usinagem” da Preforma Porosa VAD.....	42
3.5    Processo de coletas <i>in situ</i> das amostras .....	43
3.5.1    Processo de coleta de amostra num alvo fixo. ....	43
3.5.2    Processo da coleta de amostra localizada em um ponto da chama. ....	46

3.5.3	Processo de coleta de amostra usando o efeito de “thermophoresis”.	47
3.6	Técnicas de Caracterização	49
3.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	49
3.6.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	51
3.6.3	Espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS)	52
3.6.4	Espectrometria de fluorescência de raios-X	55
3.6.5	Difração de raios-X	56
<b>Capítulo 4</b>		<b>58</b>
	Resultados e Discussões	58
4.1	Características geométricas e densidade da preforma porosa em função dos parâmetros de processamento VAD.	58
4.1.1	Efeito do ângulo e distância alvo-maçarico no diâmetro e na uniformidade da preforma porosa.	58
4.1.2	Relação do perfil da superfície de deposição da preforma porosa com a eficiência	60
4.1.3	Efeito da razão $H_2/O_2$ e da temperatura na densidade da preforma porosa.	62
4.2	Estudo da influência dos parâmetros de deposição VAD na distribuição e tamanho da densidade de flutuação da preforma porosa VAD	65
4.2.1	Influência da razão $H_2/O_2$ em preforma porosa pura	65
4.2.2	Estudo da razão $H_2/O_2$ em preforma porosa dopada com germânia	70
4.2.3	Efeito da concentração de $GeO_2$ cristalino.	73
4.2.4	Estudo da distribuição da flutuação de densidade em função da posição radial da preforma	77
4.2.5	Estudo da influência da distância alvo-maçarico	80
4.2.6	Efeito do processo de transformação da preforma porosa para preforma consolidada em relação a flutuação da densidade	83

4.3	Estudo da influência dos parâmetros de deposição na morfologia e distribuição de tamanho das partículas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão.....	85
4.3.1	Efeito da temperatura .....	85
4.3.2	Estudo da distribuição do tamanho médio das partículas da posição radial da preforma	88
4.3.3	Efeito da razão $H_2/O_2$ .....	92
4.3.4	Efeito da distância alvo-maçarico e do substrato nos agregados de nano-partículas	94
4.3.5	Estudo da incorporação de germânia em performas de sílica VAD .....	102
4.3.6	Estudo da morfologia dos agregados no MET .....	105
4.4	Modelo de crescimento das partículas $SiO_2:GeO_2$ pelo processo VAD.....	108
<b>Capítulo 5.....</b>		<b>113</b>
<b>Capítulo 6.....</b>		<b>115</b>
<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>		<b>115</b>
<b>Anexo .....</b>		<b>124</b>
	Anexo 1. Procedimento para executar o programa GNOM conforme o manual, Svergun (1999)	
	.....	124

## Lista de Figuras

1. Figura 2-1. Esquema do processo de deposição da preforma porosa pela técnica VAD, Tomiyama (2001). 10
2. Figura 2-2. Desenho esquemático de um maçarico de 5 vias. 11
3. Figura 2-3. Curva de atenuação em função do comprimento de onda, Sudo (1982). 14
4. **Figura 2-4.** Espalhamento Rayleigh e Mie em relação ao tamanho das partículas. 16
5. Figura 2-5. Representação esquemática de duas partículas no estágio inicial de sinterização, Rabinovich (1985). 18
6. Figura 2-6. Esquema da formação e crescimento das partículas no processo aerosol em chama, Ulrich (1984). 19
7. Figura 2-7. Esquema do processo de crescimento das partículas para  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ , Hung (1992). 20
8. Figura 2-8. Dependência da temperatura do substrato na concentração de  $\text{GeO}_2$  do sistema  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ , Kawachi (1980). 20
9. Figura 2-9. Modelo proposto por Sudo da estrutura da sílica-germânia, Kawachi (1980). 21
10. Figura 3-1. Representação esquemática da interação dos elétrons com a matéria e a profundidade de interação na amostra, Exner (1992). 24
11. Figura 3-2. Diagrama esquemático da emissão de raios-X e algumas das possíveis transições, Jenkins (1969). 27
12. Figura 3-3. Representação esquemática da correlação entre as partículas e os dados de espalhamento experimentais medidos. 32
13. Figura 3-4. Diagrama do processo de deposição VAD. 36
14. Figura 3-5. Câmara de deposição VAD escala laboratorial. 37
15. Figura 3-6. Câmara de deposição VAD piloto industrial. 38

16. Figura 3-7. Linha de referência sobre a imagem da preforma, Ono (2003) 39
17. Figura 3-8. Maçaricos VAD de diversas configurações. 39
18. Figura 3-9. Dispositivo para posicionamento do maçarico VAD. 40
19. Figura 3-10. Controladores de fluxo de massa. 41
20. Figura 3-11. Borbulhador de vidro para tetracloreto, (a) comercial, (b) projetado pelo LIQC. 41
21. Figura 3-12. Sistema de exaustão e tratamento de efluentes: (a) coifas para exaustão; (b) lavador de gases. 42
22. Figura 3-13. Processo de “usinagem” da preforma porosa, Sekiya (2001). 43
23. Figura 3-14. Diagrama esquemático da coleta de amostras para um alvo fixo do processo VAD. 44
24. Figura 3-15. Imagens do alvo com diferentes distâncias alvo-maçarico. Distâncias no início da deposição: a) 20 mm, b) 30 mm, c) 40 mm. Distâncias no final da deposição: a') 16 mm, b') 27 mm, c') 36 mm. 45
25. Figura 3-16. Dispositivo para recolhimento da amostra localizada. 46
26. Figura 3-17. Dispositivo de coleta da amostra usando o efeito de “thermophoresis”: (a) porta-amostra de sílica vítrea, (b) porta-amostra metálico. 48
27. Figura 3-18. Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL modelo JLM 5900. (a) Vista geral, (b) Câmara aberta com porta suporte de amostra a vista. 49
28. Figura 3-19. Esquema do procedimento experimental para observação por MEV. 50
29. Figura 3-20. Diagrama de tempo de “sputtering” para ouro. 51
30. Figura 3-21. Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo LEO-906, do Instituto de Biologia, UNICAMP. 52
31. Figura 3-22. Diagrama esquemático do experimento de SAXS no LNLS. 53
32. Figura 3-23. Procedimento de preparação de amostra para medidas no SAXS. 54
33. Figura 3-24. Equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X. 56
34. Figura 3-25. Equipamento de difração de raios-X (DMAX 220). 57
35. Figura 4-1. (a) Efeito da variação do ângulo entre o alvo-maçarico. (b) Efeito da variação da distância alvo-maçarico. 59
36. Figura 4-2. Preforma porosa com diâmetro uniforme. 60

37. Figura 4-3. Perfis da superfície de deposição da preforma porosa com diferentes razões  $H_2/O_2$ : (a), (b) e (c) com maçarico de 4 vias; (d), (e) e (f) com maçarico de 5 vias. 61
38. Figura 4-4. (a) Valores de densidade da preforma porosa em função da direção radial para diferentes razões  $H_2/O_2$ . (b) Valores de densidade em função do raio da preforma porosa com diferentes temperaturas da superfície de deposição. 63
39. Figura 4-5. (a) Variação da temperatura em função da razão entre  $H_2$  e  $O_2$ . (b) Posição em que foi medida a temperatura com pirômetro óptico. 64
40. Figura 4-6. (a) Curvas de SAXS da preforma porosa, com a intensidade em função da razão entre  $H_2$  e  $O_2$  da chama do maçarico. (b) Gráfico de Guinier para diferentes razões  $H_2/O_2$ . 66
41. Figura 4-7. Curvas de SAXS, (a) na região para maiores valores de  $q$  ( $53 \text{ nm} > R > 48 \text{ nm}$ ), (b) na região para menores valores de  $q$  ( $29 \text{ nm} > R > 19 \text{ nm}$ ). 67
42. Figura 4-8. Distribuição do tamanho de partículas para diferentes razões entre  $H_2$  e  $O_2$ . 68
43. Figura 4-9. Evolução da distribuição do tamanho da densidade de flutuações usando o método GNOM. (a)  $H_2/O_2=1,0$  (b)  $H_2/O_2=1,5$  (c)  $H_2/O_2=2,0$  (d)  $H_2/O_2=2,5$ . 69
44. Figura 4-10. (a) Curva de SAXS da preforma porosa de  $SiO_2-GeO_2$  para diferentes valores da razão  $H_2/O_2$ . (b) Gráfico de Guinier. 71
45. Figura 4-11. Curva da intensidade de espalhamento de SAXS: (a) a região para maiores valores de  $q$  ( $62 \text{ nm} > R > 55 \text{ nm}$ ), (b) a região para menores valores de  $q$  ( $29 \text{ nm} > R > 19 \text{ nm}$ ). 72
46. Figura 4-12. Evolução da distribuição dos tamanhos de flutuações das densidades usando o método GNOM. (a)  $H_2/O_2$  entre 0,7 a 2,00 (b)  $H_2/O_2=0,70$  (c)  $H_2/O_2=1,17$  (d)  $H_2/O_2=2,0$ . 73
47. Figura 4-13. (a) Intensidade do espalhamento SAXS em  $SiO_2:GeO_2$  mostrando o efeito da concentração de  $GeO_2$  cristalino. (b) Gráfico de Guinier das amostras com diferentes concentrações de  $GeO_2$  cristalino. 75
48. Figura 4-14. Evolução da distribuição no tamanho das nanopartículas em sílica-germania, usando o método GNOM: (a) curvas sem normalização; (b)  $GeO_2$  amorfo=4,5%;  $GeO_2$  cristalino=4,5%; (c)  $GeO_2$  amorfo=8,0%;  $GeO_2$  cristalino=1,0%; (d)  $GeO_2$  amorfo=9,0%;  $GeO_2$  cristalino=0,0%. 76

49. Figura 4-15. Diferentes posições de onde foram retiradas amostras para medidas de SAXS. 77
50. Figura 4-16 (a) Curvas de SAXS das amostras em diferentes posições ao longo da direção radial da preforma porosa. (b) Gráfico de Guinier da preforma porosa. 78
51. Figura 4-17. Evolução da distribuição do tamanho da heterogeneidade em diferentes posições da direção radial da preforma porosa: (a) periferia ( $r= 27$  mm), (b) intermediária 1 ( $r= 22$  mm), (c) intermediária 2 ( $r= 12$  mm), e (d) central ( $r= 0$  mm). 80
52. Figura 4-18. (a) Curva de SAXS da preforma porosa. A curva mostra a intensidade em função da distância maçarico-alvo, (b) Gráfico de Guinier da preforma porosa. 81
53. Figura 4-19. Distribuição do tamanho das partículas para preforma obtidas com diferentes distâncias alvo-maçarico. 82
54. Figura 4-20. Evolução da distribuição no tamanho da partícula usando o método GNOM: (a)  $d = 11$  mm, (b)  $d = 20$  mm, (c)  $d = 40$  mm, e (d)  $d = 60$  mm. 83
55. Figura 4-21. Curvas de SAXS das amostras para: (a) preforma porosa, (b) preforma consolidada. 85
56. Figura 4-22. MEV de preformas porosas obtidas sob diferentes temperaturas de deposição: a)  $T= 1000$  °C, b)  $T= 870$  °C, c)  $T= 850$  °C d) distribuição do tamanho das amostras depositadas com temperatura de  $1000$  e  $850$  °C. 87
57. Figura 4-23. Dimensão média dos agregados em função da temperatura na superfície de deposição. 88
58. Figura 4-24. Micrografia da preforma porosa:(a) na posição “periferia”, (b) na posição intermediária 1, (c) na posição intermediária 2, (d) na posição central. 89
59. Figura 4-25. Distribuição dos tamanhos das partículas: (a) na posição “periferia”, (b) na posição intermediária 1, (c) na posição intermediária 2, (d) na posição central. 90
60. Figura 4-26. Tendência do crescimento nos agregados das preformas porosas. 91
61. Figura 4-27. Imagens de MEV da preforma porosa obtida para: a)  $H_2/O_2 = 3,00$ ; b)  $H_2/O_2 = 2,00$ ; c)  $H_2/O_2 = 1,50$ ; d)  $H_2/O_2 = 1,00$ . 93
62. Figura 4-28. Efeito da temperatura no tamanho médio das partículas de agregados que depende da razão  $H_2/O_2$ . 94

63. Figura 4-29. Micrografias de MEV-FEG das amostras coletadas com diferentes distâncias alvo-maçarico e porta amostra:(a) 5 mm, porta amostra vítrea, (b) 5 mm, porta amostra metálica, (c) 25 mm, porta amostra vítrea, (d) 25 mm, porta amostra metálica 96
64. Figura 4-30. Micrografia de SEM-FEG das amostras coletadas com diferente distância alvo-maçarico e porta amostra:(a) 35 mm, porta amostra vítrea, (b) 35 mm, porta amostra metálica, (c) 56 mm, porta amostra vítrea, (d) 56 mm, porta amostra metálica 98
65. Figura 4-31. Distribuição do tamanho de agregados coletada a diferentes distâncias alvo-maçarico, com porta amostra de sílica vítrea: (a) 5 mm, (b) 15 mm, (c) 35 mm, (d) 56 mm. 99
66. Figura 4-32. Distribuição do tamanho de agregados coletada a diferentes distâncias alvo-maçarico, com porta amostra metálico: (a) 5 mm, (b) 15 mm, (c) 35 mm, (d) 56 mm. 100
67. Figura 4-33. Efeito da distância alvo-maçarico na morfologia dos agregados depositados: a)  $d = 11$  mm, b)  $d = 50$  mm. 102
68. Figura 4-34. Imagens do MEV: (a)  $\text{GeO}_2$  cristalino, (b)  $\text{GeO}_2$  cristalino na preforma porosa. 103
69. Figura 4-35. Imagens de elétrons retro-espalhadas das “ilhas” de Germânia: (a) na preforma porosa, (b) na preforma semi-consolidada, na borda, (c) na preforma vítrea na posição intermediária ao longo da direção radial, (d) na preforma vítrea na posição central da preforma. 104
70. Figura 4-36. Micrografia de MET das amostras coletadas:, (a) 5 mm, (b) 20 mm, (c) 40 mm, (d) 70 mm. 106
71. Figura 4-37. Gráfico da evolução do tamanho dos agregados em relação à distancia alvo-maçarico. 107
72. Figura 4-38. Modelo da evolução das partículas de  $\text{SiO}_2$  108
73. Figura 4-39. Micrografias das partículas primárias e a formação dos agregados. 109
74. Figura 4-40. Formação dos agregados de partículas primárias., a) vista geral, b) em detalhe. 109
75. Figura 4-41. Micrografias dos agregados de partículas. 110
76. Figura 4-42. Partículas coletadas a uma distância alvo-maçarico de 40 mm: (a) Distribuição do tamanho de partículas dos dados de SAXS, (b) micrografia do TEM. 111

77. Figura 4-43. (a)  $\text{GeO}_2$  cristalino na preforma porosa. (b) formação da camada de  $\text{GeO}_2$  sobre o agregado de sílica 112

# Capítulo 1

## Introdução e Objetivos

A nanotecnologia é atualmente um dos campos mais importantes e fascinantes da ciência, principalmente devido ao seu enorme potencial para o desenvolvimento de novos materiais, materiais avançados e nanodispositivos, além do desenvolvimento de técnicas avançadas de manipulação da matéria a nível atômico e molecular. Assim, a nanotecnologia irá permitir a utilização mais ordenada e otimizada das matérias primas existentes na natureza.

Na área de nanotecnologia, as nanopartículas têm um papel fundamental devido às suas propriedades únicas, que incluem o confinamento quântico e o efeito de tamanho quântico. Essas propriedades físicas e químicas especiais são resultantes de processos de fabricação altamente avançados, que determinam o tamanho e a estrutura das nanopartículas.

Nos últimos anos, vários processos de síntese de nanopartículas têm sido desenvolvidos, sendo o método de aerosol em chama um dos mais utilizados, Wooldridge (1998). A partir deste método, partículas polidispersas com dimensões menores que 100 nm são rotineiramente produzidas comercialmente. Vários processos por aerosol em chama são usados para a produção de partículas ultrafinas de: cerâmicas, metais e pós de compósitos ultrapuros, pigmentos e agentes de reforço, Pratsinis (1996a), Pratsinis (1996b), materiais de alta tecnologia como guias de onda planar e fibras ópticas, Izawa (1987). Dentre o processo de aerosol em chama, destaca-se o método de deposição axial a fase vapor (Vapor-phase Axial Deposition – VAD), Izawa (1987), Chida (1984), Tomaru (1982).

O processo de deposição axial a fase vapor é de grande interesse, principalmente para a produção de sílica vítrea de alta pureza e para diversas outras aplicações. Além disso, o processo VAD é atualmente o mais indicado para a fabricação de preformas para fibras ópticas, com vantagens econômicas significativas sobre os demais processos.

Com o objetivo de acompanhar esse progresso tecnológico, o Laboratório Ciclo Integrado de Quartzos - LIQC/FEM da UNICAMP implantou a partir de 1995 a tecnologia de deposição a fase vapor, sendo uma iniciativa pioneira em todo o Hemisfério Sul. Apesar da tecnologia VAD ser utilizada por algumas poucas empresas fabricantes de fibras ópticas no exterior, muito pouco se conhece sobre as propriedades fundamentais das nanopartículas de sílica e a sua correlação com os parâmetros de processamento.

O objetivo desta pesquisa foi estudar os parâmetros de deposição de preformas pelo processo VAD e relacionar estes parâmetros com as principais características das partículas que compõem o material, que incluem a morfologia, o tamanho e a distribuição das partículas e também a flutuação da densidade eletrônica do material. A propriedade de flutuação da densidade é particularmente de grande interesse tecnológico pois está diretamente relacionada à atenuação de sinais ópticos transmitidos através das fibras ópticas devido ao efeito do espalhamento Rayleigh, Saito (1997).

Neste trabalho foram esclarecidos os mecanismos de formação de partículas pelo processo VAD, onde foi observada a presença de partículas primárias com dimensões médias da ordem de 20 nanômetros formando agregados esféricos aproximadamente uma ordem de magnitude superior.

Para a caracterização das nanopartículas, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A técnica de SAXS foi fundamental na determinação da heterogeneidade na preforma porosa, como a influência dos parâmetros de deposição das nanopartículas de sílica, tais como a razão  $H_2/O_2$ , e a influência da distância alvo-maçarico, Tomiyama (2002), Tomiyama (2003). Para a análise das medidas de SAXS, foi utilizado o software GNOM, que é um programa de transformação indireta para o processamento de dados experimentais do espalhamento à baixo ângulo. O GNOM permite avaliar a função de distribuição do tamanho  $D(R)$  para um sistema polidisperso, e a função de distribuição da distância das partículas para um sistema monodisperso, Svergun (1999).

A técnica de microscopia eletrônica foi fundamental na observação da morfologia e distribuição do tamanho dos agregados da preforma porosa em função dos parâmetros de deposição, Tomiyama (2000), Tomiyama (2002c), Sekiya (2002). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiram observar a morfologia dos agregados da preforma porosa. Através da imagem de MEV com elétrons retroespalhados, foi possível observar o  $GeO_2$  na preforma porosa, e a formação de “clusters” de  $GeO_2$  na preforma vítrea. Para a análise das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico (distribuição do tamanho dos agregados de nanopartículas), foi utilizado o software de tratamento de imagem SCION, Scion (2002).

O controle dos parâmetros do processo de fabricação da preforma porosa mostrou-se vital para o controle da característica das nanopartículas. Os materiais compostos por nanopartículas e seus agregados podem ser aplicados em outras tecnologias inovativas, por exemplo, em fabricação de fibra óptica amplificadora de érbio, Goutaland (1999), Reed (1996). O presente estudo possibilita minimizar a flutuação da densidade eletrônica em preformas VAD, diminuindo assim o espalhamento Rayleigh, tornando a fibra mais transparente, constituindo-se numa importante contribuição para o desenvolvimento de fibras ópticas de ultra-baixa atenuação da próxima geração.

## **Capítulo 2**

### **Fundamentos e Estado da Arte**

Nanotecnologia é o campo da ciência que estuda as aplicações e o desenvolvimento das nanoestruturas e dos nanodispositivos, fazendo uso das propriedades físicas, químicas, mecânicas, elétricas e óticas desses materiais avançados, o que resulta no advento de propriedades totalmente novas pela manipulação da matéria em nível atômico e molecular.

O primeiro autor de renome a abordar o assunto da nanotecnologia foi o físico Feynman em 1959. Na atualidade, o principal expoente no campo da nanotecnologia é o Prof. Drexler, do Massachusetts Institute of Technology-MIT.

Nos últimos três anos, o investimento dos Estados Unidos da América nas áreas de nanotecnologia e nanociência (N&N) tem sido bastante significativo, sendo que só em 2001 foram aplicados cerca de U\$ 604 milhões. O investimento do Brasil em nanotecnologia até agora tem sido de aproximadamente R\$ 50 milhões. A comunidade Européia aplicou em 2001, U\$ 225 milhões e o Japão U\$ 410 milhões, Duran (2002). Para 2003, os investimentos dos EUA na N&N está previsto em cerca de U\$ 710 milhões, quase o dobro do recurso investido no projeto Genoma Humano (US\$ 434,3 milhões), Ortiz (2002). Segundo uma estimativa da US National Science Foundation, dentro de dez anos, todo o setor de semicondutores e a metade do setor farmacêutico dependerão da nanotecnologia, e que até 2015, o mercado global envolvido por ela será em torno de um trilhão de dólares, Nani (2002).

As nanopartículas ocupam uma posição especial na nanotecnologia devido às suas propriedades especiais, tais como o confinamento quântico ou efeito quântico de tamanho, Alves

(2002). As nanopartículas comerciais são produzidas rotineiramente pelo processo aerossol, e são formadas por partículas polidispersas com dimensões menores que 100 nm.

A síntese das nanopartículas pelo processo de combustão fase-gás, iniciou-se há muito tempo, quando os antigos chineses produziram negro de fumo através da queima de óleo vegetal pela chama, Ulrich (1984). Hoje a produção mundial anual de nanopartículas é de mais de 1 milhão de toneladas, onde predominam as partículas de sílica, titânia e negro de fumo.

O interesse nas nanopartículas tem aumentado continuamente por causa das suas propriedades físicas e químicas especiais, onde essas propriedades são determinadas pelo tamanho e estrutura da partícula, que dependem do tipo de material e do processo de produção. Vários processos para a síntese de nanopartículas têm sido desenvolvidos, cada qual tendo as suas vantagens e desvantagens. Entre estes, incluem-se: remoção a laser (“laser ablation”), síntese por plasma de microonda, cavitação hidrodinâmica, precipitação por solução, vaporização por pirólise e síntese por arco de plasma, Singhal (1999).

O método de aerossol em chama é muito utilizado na síntese de nanopartículas, Wooldridge (1998), pois oferece vantagens significativas sobre os demais. Esse método pode ser aplicado para a produção de nanopartículas com uma gama muito maior de variedade de parâmetros de produção, por exemplo: temperatura, concentração de reagente, fluxo de gás, etc. A alta temperatura da chama é um autopurificador do material. A síntese de nanopartículas por aerossol em chama normalmente contém agregados de nanopartículas, Ulrich (1982), Schaefer (1990) e resulta em um produto que não requer nenhum processo subsequente, como por exemplo, a lavagem, e que, conseqüentemente, pode levar a menos desperdício.

Vários processos por aerossol em chama são usados para a produção de partículas ultrafinas como cerâmica, Pratsinis (1998), metal e pós de compósito ultrapuro, pigmentos e agentes de reforço, Pratsinis (1996a), e materiais de alta tecnologia como guia de onda planar, fibra óptica, Izawa (1987). Seguem-se alguns exemplos entre os diversos métodos de aerossol em chama: (i) por reator, (ii) por vaso de combustão, (iii) por combustível de hidrocarbonetos/O<sub>2</sub>/ precursor de Si, (iv) maçarico de chama pré-misturada chata e (v) por maçarico “coflow”, Wu (1987),

Wooldridge (1998). Dentre os processos de maçarico “coflow”, destacam-se o método da deposição a fase-vapor externa (Outside Vapor-phase Deposition – OVD), e o método da deposição axial a fase-vapor (Vapor-phase Axial Deposition – VAD).

O processo da deposição axial a fase vapor (VAD) é de grande interesse, principalmente para a produção de sílica vítrea de alta pureza, Izawa (1987), Chida (1984), Tomaru (1982), e para as diversas outras aplicações, como por exemplo, indústria de semicondutores eletro-óptico e óptica, substrato “photomask”, substrato para display de cristal liquido, cadinho para “wafer” de Si para tratamento térmico e parte da ótica de alta precisão, Hayashi (1991), Katahata (1993), e em biotecnologia, Iskandar (2002), Iskandar (2001). O processo de geração de nanopartículas de vidro por “laser ablation of microparticles – LAM”, Juang (1994), é utilizado para fabricação de nanopartículas em pequenas quantidades, devido à limitação na taxa de vaporização, embora, este método possa também ser aplicado com sucesso para produção de nanopartículas metálicas, Cai (1998), Becker (1998).

Vários métodos de controle do tamanho das nanopartículas têm sido utilizados nos processos de produção por aerosol em chama, sendo que os mais conhecidos são: controle por taxa de colisão, controle por campo elétrico, controle por raio laser e controle por CF-CVC (“Combustion Flame-Chemical Vapor Condensation”).

O controle por taxa de colisão é baseado no fato de que o tamanho das partículas é proporcional à taxa de colisão, Pratsinis (1998). A taxa de colisão pode ser controlada através dos parâmetros de processo, tais como: mistura de gases, concentração do nutriente, taxa do fluxo de gás de arraste do nutriente, temperatura e taxa de esfriamento, Ulrich (1984), Pratsinis (1996b), Cho (2000).

O controle por campo elétrico é feito aplicando-se um campo elétrico na zona da chama, onde ocorre a geração de agregados de partículas, Payne (1959), Vemury (1995). Neste caso, o tamanho dos agregados diminui proporcionalmente ao campo elétrico aplicado, Vemury (1997). Este resultado é consistente para diferentes tipos de partículas, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{GeO}_2$ .

O controle por irradiação do feixe de laser de alta potência de CO<sub>2</sub> é baseado no fato de que os agregados de nanopartículas aquecidos à alta temperatura são sinterizados tornando-se agregados mais esféricos e de menor tamanho.

O controle pela tecnologia CF-CVC tem sido usado para produzir uma grande variedade de nanopartículas de óxidos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO<sub>x</sub>) com diferentes características, tais como, tamanho das partículas primárias, e tamanho dos agregados. A técnica CF-CVC usa um maçarico com baixa pressão de chama, o que torna o perfil de temperatura na chama uniforme e com menor temperatura. Conseqüentemente há uma menor sinterização das partículas que colidem entre si, o que reduz o tamanho dos agregados, Singhal (1999), Singhal (2001).

De um modo geral, o controle das características das partículas durante a síntese em chama tem se mostrado fundamental, uma vez que as propriedades do material formado por estas partículas dependem do tamanho e distribuição de tamanho, da morfologia e do tamanho dos agregados. Embora a formação e a evolução dos agregados de partículas em chama ainda não seja bem entendida, sabe-se que a “competição” entre aglomeração, crescimento de superfície e coalescência, determina a formação dos agregados, Pratsinis (1998).

Diversos estudos foram feitos para o entendimento do crescimento de nanopartículas por aerosol em chama através das várias técnicas de observação e medição. A espectroscopia de absorção de radical OH é uma das mais usadas para medidas da temperatura da chama, uma vez que essa técnica não causa interferência nas características da chama do maçarico *in situ*, Chung (1985). As técnicas de espalhamento de luz dinâmica (“Dynamic Light Scattering” - DLS) e estática (“Static Light Scattering” - SLS) foram desenvolvidas para facilitar o monitoramento (“in situ”) da formação e crescimento das partículas geradas pelo processo aerosol em chama, Flower (1987), Hurd (1988). Contudo, a interpretação dos resultados de DLS requer um conhecimento da temperatura e composição do gás no local da medição.

Uma vez que as técnicas citadas acima não fornecem informações morfológicas das partículas e dos agregados de nanopartículas, outras técnicas complementares são utilizadas para a caracterização morfológica das partículas, sendo que o MEV e o MET são os mais usadas. A

técnica de MEV permite obter imagens da superfície com aumento da ordem de 10 a 100.000 vezes, com resoluções que variam de 3 a 100 nm. A técnica de MET permite obter uma imagem micro-estrutural com aumento de 1.000 a 450.000 vezes, com resolução menor que 1 nm. O resultado obtido por essas técnicas é muitas vezes dependente do procedimento da coleta de amostra. Dobbins et al. desenvolveram um dispositivo de coleta de amostra usando o efeito de “thermophoresis” (efeito de gradiente da temperatura entre o substrato e o material a ser depositado) para observação no MET, Dobbins (1988). Cho et al. usaram uma técnica de coleta de amostra localizada em um ponto desejado da chama, evitando assim, a captura das partículas que existem ao longo do caminho devido ao movimento do porta-amostra, Cho (2000). Através do MET, Lee observou o efeito de irradiação de laser sobre os agregados de nanopartículas geradas em uma chama, usando a técnica de coleta de amostra localizada, Lee (2000).

Uma outra técnica, denominada SAXS (“Small-Angle X-Ray Scattering”), tem sido largamente utilizada para se determinar a distribuição e tamanho das partículas, bem como a flutuação da densidade eletrônica. A técnica de SAXS foi desenvolvida por Guinier, e é baseada no espalhamento de um feixe de raios-X colimado e monocromático sobre um sistema de partículas esféricas monodispersas, Guinier (1955). Essa teoria foi estendida para sistemas de partículas polidispersas, na qual é utilizada a função integral do  $N(R)$  (distribuição do tamanho de partículas com raio  $R$ ), Glatter (1982). Entretanto, a morfologia das partículas nessa técnica deve ser uniforme (por exemplo, sistemas formados somente por partículas esféricas, ou cilíndricas, ou elípticas, ...). A partir da curva de espalhamento obtido experimentalmente, vários autores desenvolveram técnicas distintas para determinar a distribuição do tamanho de partículas ( $N(R)$ ), Vonk (1976), Glatter (1980) e Brill (1968).

Atualmente, existem várias ferramentas computacionais para facilitar o cálculo de  $N(R)$ , onde o software GNOM é um dos mais utilizados para sistemas polidispersos, Semenyuk (1991).

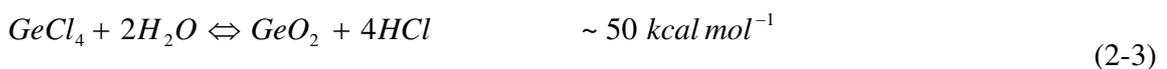
## 2.1 Técnica de Deposição Axial a Fase Vapor (VAD)

O processo VAD foi desenvolvido no “Nippon Telegraph and Telephone Corporation – NTT”, Laboratório de Ibaraki Electrical Communication, por Izawa et al., Izawa (1987), e é atualmente um dos mais utilizados na produção de preformas à base de sílica para fibras ópticas. Este processo é uma combinação das técnicas de deposição do processo OVD, MCVD (processo “soot”) e da técnica de deposição axial no processo de deposição direta, Tomaru (1982), Niizeki (1985), Li (1985), Suzuki (1998).

O processo VAD pode ser dividido em três etapas: i) deposição da preforma porosa; ii) desidratação da preforma porosa para a eliminação de hidroxilas, iii) consolidação em preforma transparente. A etapa de deposição da preforma porosa é uma das etapas fundamentais do processo VAD, onde se controla o perfil radial da concentração do elemento dopante ( $\text{GeO}_2$ ) e a dimensão da preforma porosa.

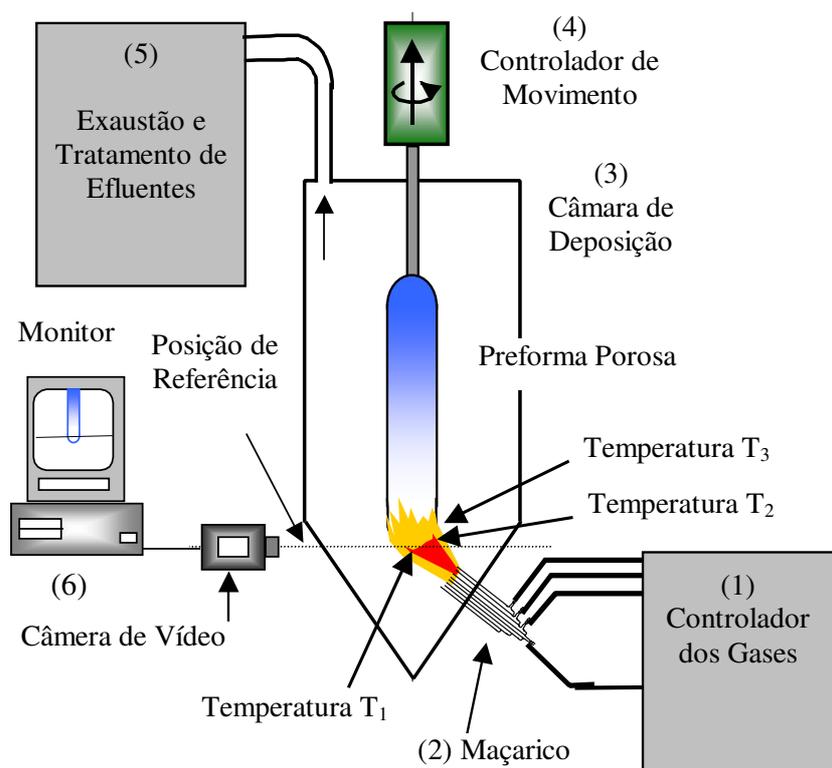
### 2.1.1 Deposição da preforma porosa

A técnica VAD consiste na deposição de finas partículas de  $\text{SiO}_2$  sobre um alvo de sílica vítrea. Essas finas partículas são formadas pela reação de hidrólise e de oxidação do  $\text{SiCl}_4$  em uma chama de oxi-hidrogênio, conforme mostram as equações (2-1) a (2-4), com as respectivas energias de ativação, Sanada (1995), Miller (1987).



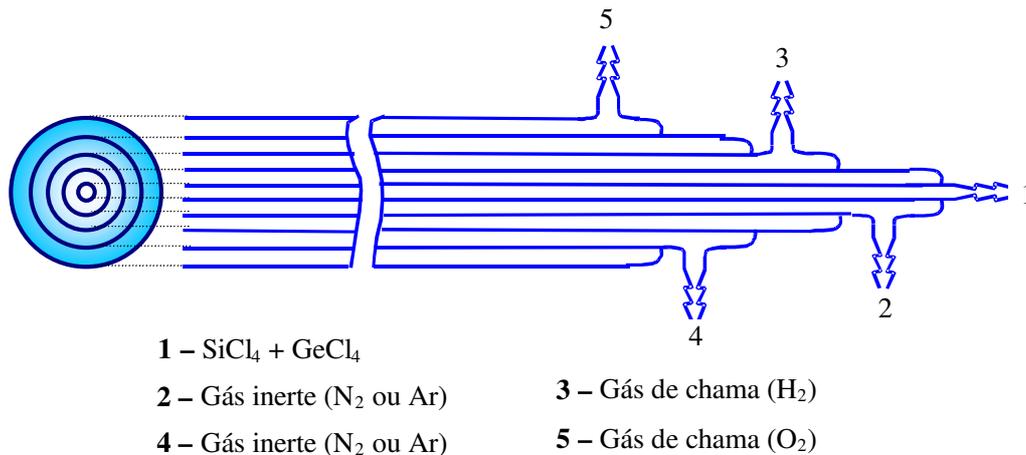


A Figura 2-1 mostra uma representação esquemática do processo de deposição VAD, que é composto de: (1) unidade controladora de gases, (2) maçarico VAD, (3) câmara de deposição, (4) unidade de controle de rotação e translação do alvo e (5) unidade de exaustão e tratamento de efluentes, e (6) sistema de automação.



**Figura 2-1.** Esquema do processo de deposição da preforma porosa pela técnica VAD, Tomiyama (2001).

O maçarico para sinterização das partículas é geralmente construído de tubos de sílica vítrea com vários tubos concêntricos. A Figura 2-2 representa um esquema do maçarico de 5 vias.



**Figura 2-2.** Desenho esquemático de um maçarico de 5 vias.

No tubo central 1 é injetado uma mistura de vapor de haletos ( $\text{SiCl}_4 + \text{GeCl}_4$ ) com o gás de arraste (por exemplo,  $\text{N}_2$ ), que são os nutrientes para a formação das finas partículas vítreas. Nos tubos 2 e 4 injetam-se um gás inerte (Ar ou  $\text{N}_2$ ), para refrigeração do bocal do maçarico. Nos tubos 3 e 5 injetam-se os gases hidrogênio e oxigênio, respectivamente, que alimentam a chama do maçarico.

Ao longo da chama, as partículas finas formam flocos de agregados devido ao efeito de colisão Browniana, Ulrich (1982). Devido à alta viscosidade, as partículas podem colidir e unir-se sem coalescência, formando partículas esféricas maiores, e estas podem colidir-se resultando na formação de agregados. A deposição de agregados das partículas ocorre pelo efeito “thermophoresis”, onde os agregados depositam-se no alvo, dando origem à formação da preforma porosa (“soot”). Como resultado da deposição VAD, uma preforma porosa opaca é formada com uma densidade relativamente baixa, em torno de  $0,15$  a  $0,50 \text{ g/cm}^3$ , dependendo da temperatura da superfície de deposição.

No processo de dopagem com  $\text{GeO}_2$ , devido à alta temperatura da chama, o  $\text{GeO}_2$  transforma-se em vapor; neste caso, as reações químicas envolvidas são mais complexas, podendo formar partículas de germânia amorfa e cristalina, ou partículas de sílica-germânia, Kawachi (1980). A taxa de deposição dessas partículas depende de diversos fatores, tais como: temperatura da chama, temperatura da superfície de deposição da preforma, distribuição de

vapores de haletos de forma não homogênea no fluxo da chama, etc. Esses fatores permitem que a preforma seja dopada com  $\text{GeO}_2$  com diferentes concentrações e com diferentes perfis de concentração ao longo da direção radial da preforma.

### **Desidratação e Consolidação**

Após o processo de deposição, a preforma porosa é submetida ao processo de desidratação em um forno elétrico com atmosfera positiva de gás cloro para eliminação de hidroxilas (OH). Normalmente, a presença de hidroxilas na sílica vítrea apresenta-se na forma de ligação silício-hidroxilas (Si–OH) na estrutura da sílica vítrea. A presença de grupos de hidroxilas na estrutura da sílica vítrea causa uma absorção fundamental na região do infravermelho, no comprimento de onda de 2,73  $\mu\text{m}$ , Hetherington (1962), e 2,90  $\mu\text{m}$ , Manabu (1993). Porém, os harmônicos da absorção fundamental devido à presença de hidroxilas causam uma absorção nos comprimentos de ondas a 1,38  $\mu\text{m}$ , 1,25  $\mu\text{m}$ , e 0,95  $\mu\text{m}$ .

O processo de consolidação é um processo termoquímico para transformar uma preforma porosa numa preforma transparente e totalmente livre de bolhas. Para a consolidação da preforma porosa, utiliza-se um forno com resistências de carvão de silício e controlador programável a uma temperatura de aproximadamente 1450°C em atmosfera de He. Foi utilizado o gás hélio devido a sua alta difusividade, o que facilita o colapso das bolhas.

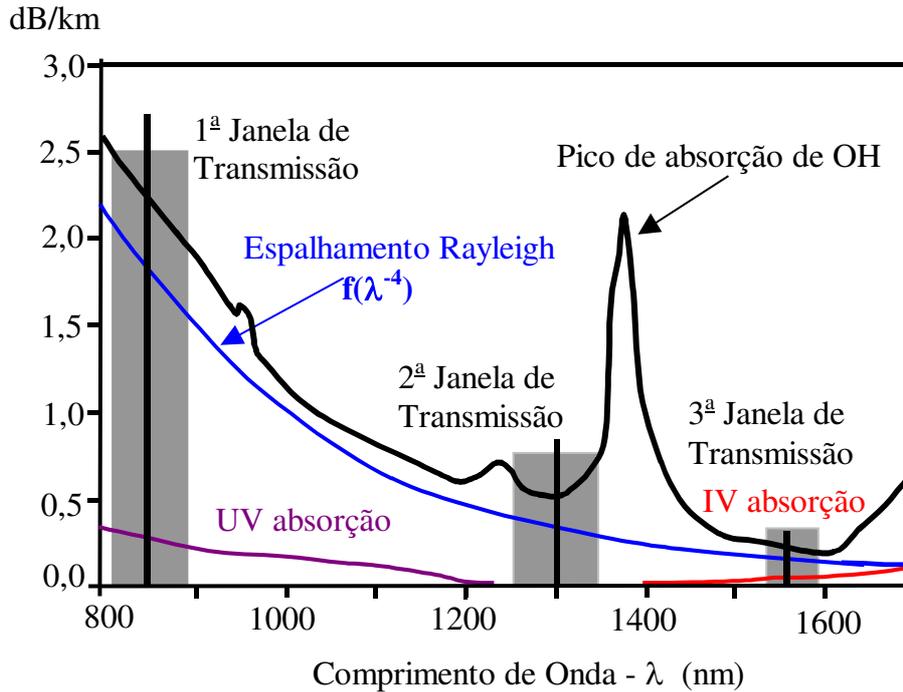
## 2.2 Atenuação devido ao espalhamento da luz.

Quando a luz atravessa um meio transparente para uma certa região do comprimento de onda da luz, a maior parte atravessa o meio, mas uma pequena fração sofre espalhamento. A heterogeneidade do índice de refração, ou seja, a heterogeneidade estrutural do material é um dos responsáveis por este fenômeno. O ar é um exemplo bem conhecido onde ocorre o fenômeno de espalhamento. Devido à pequena flutuação do índice de refração induzida pelas partículas da atmosfera, a luz se espalha em todas as direções sem alterar sua frequência. A cor azul do céu é causada pelo espalhamento Rayleigh da luz solar nas partículas da atmosfera. O espalhamento é mais efetivo nos comprimentos de ondas mais curtos (no final da faixa da cor azul do espectro visível).

O vidro é um material onde também ocorre o espalhamento devido à pequena flutuação do índice de refração induzida pelos defeitos estruturais. A propriedade do espalhamento Rayleigh em sílica vítrea comercial varia conforme os métodos utilizados em sua fabricação. O espalhamento Rayleigh da sílica vítrea fabricada pelo processo de chama é aproximadamente 10% mais baixo do que as outras sílicas vítreas, Sakagushi (1996).

Na transformação da preforma porosa (composta de nanopartículas) para a preforma consolidada, a flutuação da densidade é congelada ao ultrapassar a temperatura de transição, resultando assim na heterogeneidade da sílica vítrea, Saito (1997).

A atenuação mínima de uma fibra ótica de  $\text{SiO}_2$  alcançada até o presente, apresenta um valor de aproximadamente 0,15 dB/km a 1,55  $\mu\text{m}$ , e este valor de atenuação é devido basicamente aos componentes intrínsecos que são: o espalhamento Rayleigh ou elástico, o espalhamento Brillouin e Raman ou inelástico, e absorção multifonon. Esse valor está próximo do limite teórico de atenuação, estimado em 0,12 dB/km a 1,55 $\mu\text{m}$ , Tajima (1998). O gráfico da Figura 2-3 mostra a curva de atenuação em função do comprimento de onda.



**Figura 2-3.** Curva de atenuação em função do comprimento de onda, Sudo (1982).

Os picos de absorção devido à contaminação de hidroxilas (radical OH), ocorrem a 0,95, 1,24 e 1,39  $\mu\text{m}$ , Edahiro (1976), Rao (1998). Os responsáveis pela perda ótica em 1,55  $\mu\text{m}$  de uma fibra são: o espalhamento Rayleigh com aproximadamente 75%, o espalhamento Raman e Brillouin 10% e absorção multifonon com 15%. O espalhamento Rayleigh em vidro monocomponente é atribuído principalmente à heterogeneidade da densidade estática causado pelo congelamento da densidade de flutuação próxima da temperatura de transição, Saito (1997). Quando o sistema é multicomponente, o espalhamento aumenta devido à flutuação da concentração, Shibata (1997). A perda devido ao espalhamento Rayleigh pode ser expressa como sendo a soma da perda devido a flutuação da densidade e devido a flutuação da concentração. A perda pelo espalhamento de luz devido a flutuação da densidade ( $\alpha$ ) é dada por:

$$\alpha = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n^8 p^2}{\rho^2} \langle |\Delta\rho|^2 \rangle V, \quad (2-5)$$

onde  $|\Delta\rho|^2$  é a amplitude média quadrática da flutuação da densidade,  $\lambda$  o comprimento de onda,  $n$  o índice de refração,  $p$  a constante fotoelétrica e  $\rho$  a densidade média.

Calculando-se o termo  $|\Delta\rho|^2$  em função das propriedades termodinâmicas temos:

$$\alpha = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} n^8 p^2 [k T_g \beta_T(T_g) + k T \beta_S(T)], \quad (2-6)$$

onde  $T_g$  é a temperatura de transição,

$\beta_T$ , a compressibilidade isotérmica na temperatura de transição ( $T_g$ ),

$\beta_S$  = compressibilidade adiabática na temperatura  $T$ ,

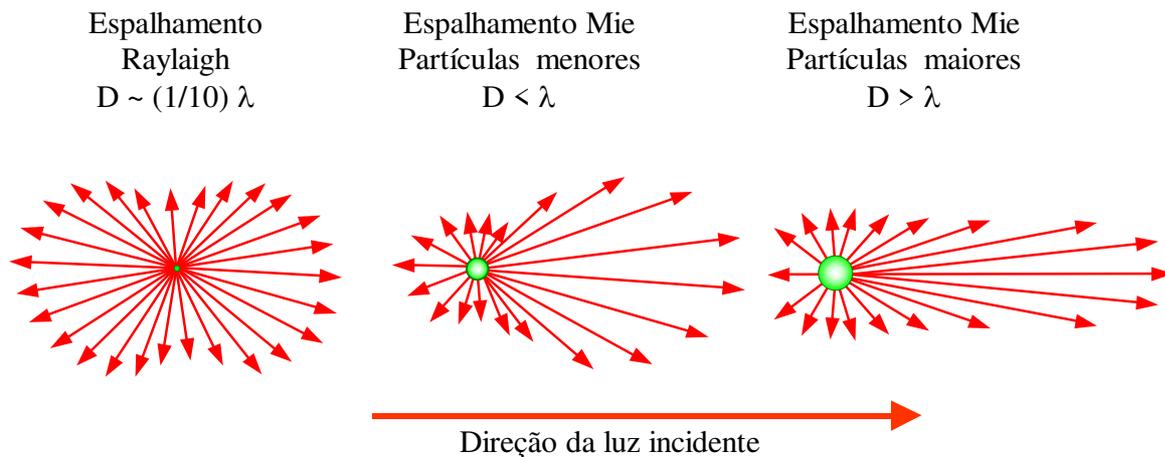
$k$  é a constante de Boltzmann.

Decompondo a equação 2-6 temos:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} n^8 p^2 k T_g \beta_T(T_g) + \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} n^8 p^2 k T \beta_S(T), \quad (2-7)$$

onde  $\alpha_1$  é a atenuação devido ao espalhamento Rayleigh, e  $\alpha_2$  é a atenuação devido ao espalhamento Brillouin.

Quando a onda eletromagnética propaga-se pelo material, se o tamanho das heterogeneidades do material (flutuação da densidade) for pequeno em relação ao comprimento de onda da luz incidente, ocorre o efeito de espalhamento; quando o tamanho da heterogeneidade for da ordem de 1/10 do comprimento de onda, o espalhamento Rayleigh é predominante, e quando a heterogeneidade for da ordem do comprimento de onda, predomina o espalhamento Mie. O espalhamento Mie tem um padrão similar à irradiação de uma antena (por exemplo a difusão da onda de radio de uma antena) quando a radiação incide na partícula, apresenta um lobo na direção da radiação incidente, mais afiado e mais intenso para as partículas maiores do que o comprimento de onda da radiação incidente, conforme a ilustração da Figura 2-4.



**Figura 2-4.** Espalhamento Rayleigh e Mie em relação ao tamanho das partículas.

Como a flutuação da densidade está relacionada com a heterogeneidade do material, é possível minimizar o espalhamento Rayleigh através do controle da heterogeneidade do material. Como as propriedades do espalhamento Rayleigh na sílica vítrea dependem do método de fabricação, Sakagushi (1996), já são conhecidas várias formas para se reduzir o espalhamento Rayleigh, tais como, a dopagem com fósforo ou flúor, Tajima (1998), ou com metais alcalinos, Lines (1994). O tratamento térmico por um longo período causa a relaxação estrutural, reduzindo a temperatura fictiva, e desta forma, pode-se reduzir o espalhamento Rayleigh, Tsujikawa (1995), Sakaguchi (1997), Sakaguchi (1998).

Controlando os parâmetros de deposição no processo VAD é possível diminuir as flutuações da densidade e assim, minimizar os defeitos na preforma porosa.

### 2.3 Microestrutura da preforma porosa

Na técnica VAD, finas partículas são geradas através das reações na fase gasosa à alta temperatura, crescidas por coagulação e depositados sobre um alvo de sílica, Kawachi (1981). Durante este processo, o crescimento das partículas em chama depende fortemente da temperatura da chama, da concentração do precursor, do tempo de residência na chama, da densidade, e da morfologia da partícula. Então, as características estruturais da partícula, o tamanho dos agregados e a área da superfície variam, afetando as propriedades do material final.

Durante a reação do vapor de  $\text{SiCl}_4$  em chama de oxi-hidrogênio, pequenas partículas esféricas de  $\text{SiO}_2$ , iniciam o processo de nucleação, envolvendo uma mudança de fase do estado gasoso para o estado sólido. De acordo com a termodinâmica clássica, para que essas partículas esféricas nucleadas sejam estáveis, seu raio tem que ser maior do que o raio crítico ( $r > r_c$ ), portanto, devido à baixa pressão de vapor de  $\text{SiO}_2$ , a nucleação das partículas neste processo não sofre re-evaporação, favorecendo o desenvolvimento dos núcleos de  $\text{SiO}_2$ , Urich (1971). Estes núcleos crescem através da colisão (movimento Browniano) e coalescência para formarem partículas maiores (partículas primárias), e ainda, agregados sólidos. Por sua vez, os agregados sólidos continuam a colidir, formando “clusters”, conhecidos como aglomerados, Urich (1984).

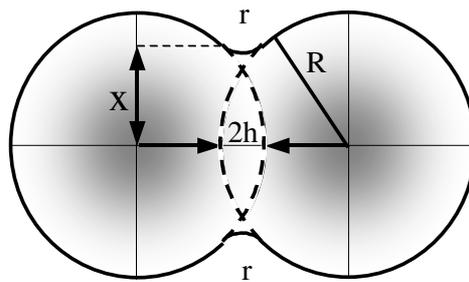
O crescimento das gotas esféricas depende da tensão relativa entre as duas forças opostas: a energia livre leva a condensação da partícula, e a tensão superficial dificulta o crescimento da partícula nucleada. Quando a soma das duas forças é zero, temos o raio crítico, Miller (1987)

$$r_c = \frac{2\sigma V}{kT \ln(S)} = \frac{2\sigma}{\rho \Delta F_v} \quad (2-8)$$

onde,  $\sigma$  é a tensão superficial;  $V$  é o volume molecular;  $T$  é a temperatura;  $S$  é a supersaturação efetiva;  $\rho$  é a densidade;  $F_v$  é a energia livre.

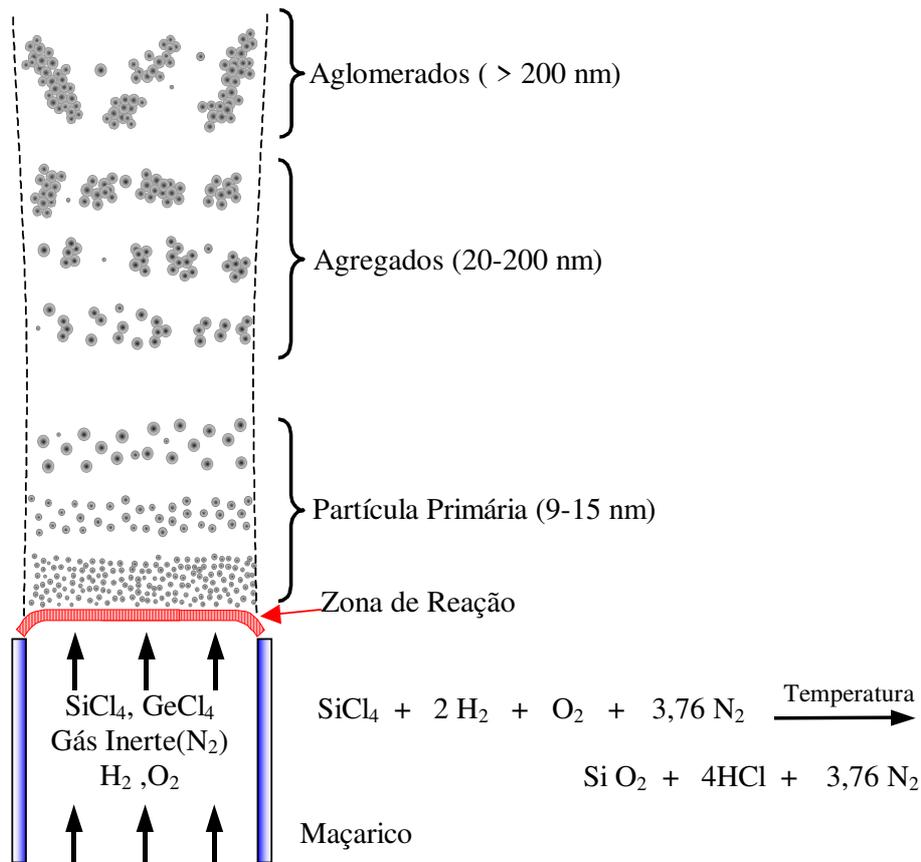
A taxa de reação e nucleação é relativamente instantânea se comparada à taxa de crescimento. Isto nos leva a concluir que a nucleação e os potenciais das reações superficiais das partículas não determinam as suas características finais, Ulrich (1976), Ulrich (1977).

As partículas primárias formadas crescem como flocos formando agregados, a partir de várias partículas primárias. Assim, o crescimento dos agregados, é um processo de colisão simultâneo de inter-agregados e intra-agregados. O crescimento das partículas primárias é consistente com o modelo clássico de coalescência, e a velocidade de crescimento dos agregados é descrita pelo modelo da frequência de colisão Browniana. A Figura 2-5 mostra como duas partículas esféricas maiores podem colidir-se e colar sem coalescência, em consequência da viscosidade relativamente alta. Como resultado da colisão das partículas, poderia resultar na formação de agregados.



**Figura 2-5.** Representação esquemática de duas partículas no estágio inicial de sinterização, Rabinovich (1985).

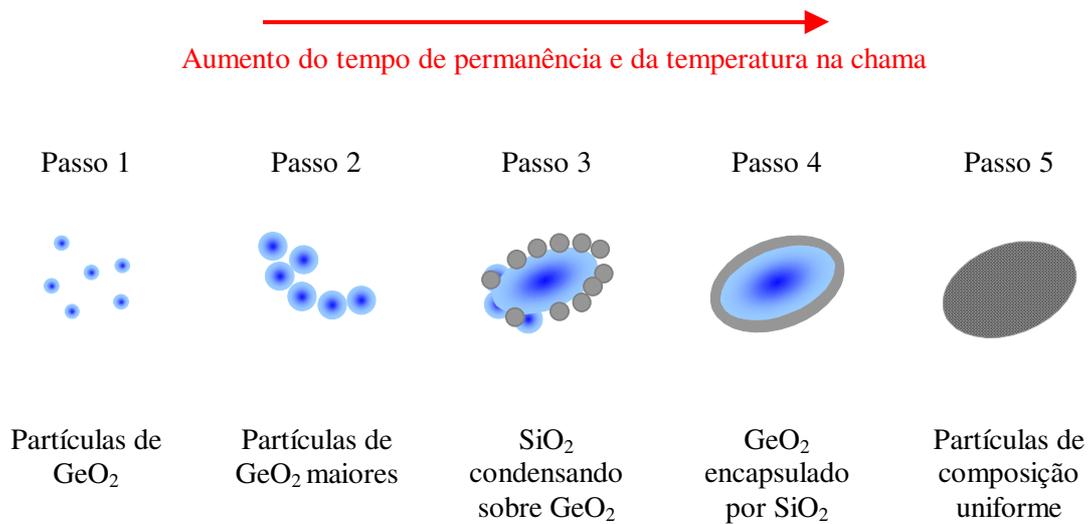
Em suma, quando o vapor de  $\text{SiCl}_4$  é injetado no maçarico há a formação de finas partículas logo na saída do maçarico. À medida que avançam na chama, as partículas colidem por movimento Browniano, podendo coagular e formar partículas maiores, ou apenas aderir, formando agregados e aglomerados. A Figura 2-6 mostra o esquema do mecanismo de formação e crescimento das partículas em chama aerosol, Ulrich (1984).



**Figura 2-6.** Esquema da formação e crescimento das partículas no processo aerosol em chama, Ulrich (1984).

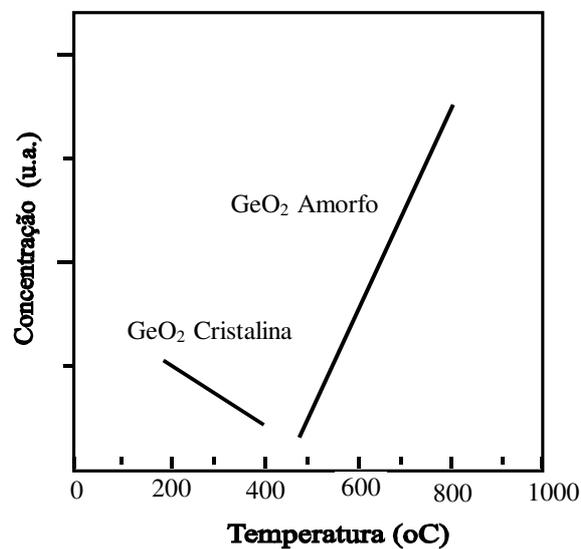
No processo VAD para obter a preforma porosa dopada com GeO<sub>2</sub>, as partículas de GeO<sub>2</sub>, e SiO<sub>2</sub> formadas pela reação termo-química, são depositadas na superfície do alvo, formando a preforma porosa dopada. Há duas correntes para explicar a formação das microestruturas de GeO<sub>2</sub> na preforma porosa: um modelo proposto por Hung e outro por Sudo.

No modelo proposto por Hung, as finas partículas de GeO<sub>2</sub> são formadas pela reação do vapor de GeCl<sub>4</sub> com O<sub>2</sub>, sofrem colisão por movimento Browniano, coagulam e crescem devido a alta temperatura da chama. As partículas crescidas de GeO<sub>2</sub> são encapsuladas pela condensação de SiO<sub>2</sub> nas superfícies das mesmas, formando partículas com composição homogênea de SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>, Hung (1992), conforme mostra a Figura 2-7.



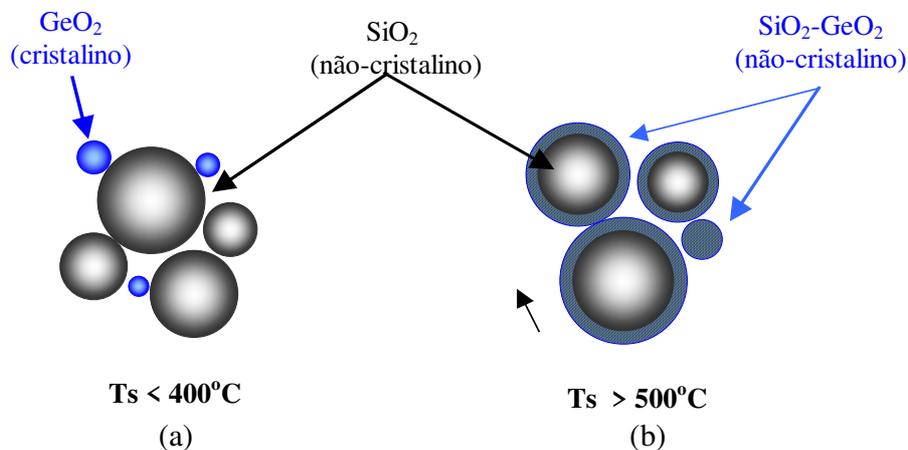
**Figura 2-7.** Esquema do processo de crescimento das partículas para SiO<sub>2</sub>- GeO<sub>2</sub>, Hung (1992).

A Figura 2-8 mostra o comportamento da formação de GeO<sub>2</sub> em função da temperatura na superfície de deposição, Kawachi (1980), Kawachi (1981). Conforme a temperatura da superfície do substrato, pode haver ocorrência do GeO<sub>2</sub> tanto na forma cristalina quanto na forma amorfa.



**Figura 2-8.** Dependência da temperatura do substrato na concentração de GeO<sub>2</sub> do sistema SiO<sub>2</sub>- GeO<sub>2</sub>, Kawachi (1980).

No modelo proposto por Sudo, a formação do  $\text{GeO}_2$  ocorre em uma temperatura menor do que o substrato ( $\text{SiO}_2$ ), então, as partículas de sílica formam-se na saída do maçarico, enquanto que a germânia forma-se quando a temperatura do substrato atinge uma temperatura menor. Quando a temperatura do substrato atinge entre 500 a 800°C, o vapor de  $\text{GeO}_2$  deposita-se em forma amorfa, pois a temperatura do substrato não é suficientemente baixa para formar germânia cristalina, Kawachi (1981). Assim, o  $\text{GeO}_2$  pode permanecer no substrato, formando uma estrutura interconectada com  $\text{SiO}_2$ , conforme mostra a Figura 2-9b. Entretanto, se a temperatura do substrato for menor do que 400 °C. o vapor de  $\text{GeO}_2$  se solidifica na forma cristalina no substrato, conforme sugerem a Figura 2-8 e a Figura 2-9a.



**Figura 2-9.** Modelo proposto por Sudo da estrutura da sílica-germânia, Kawachi (1980).

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

#### 3.1 Microscópio Eletrônico de Varredura

O princípio básico de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e do microscópio ótico de luz refletida são semelhantes. No microscópio ótico, a fonte de iluminação é a luz visível ( $\lambda$  entre 3.900 a 7.000 Å), que é colimada através de uma lente de materiais dielétricos (vidros óticos). Essa luz colimada incide na superfície da amostra, sofre reflexão e atravessa as lentes objetiva e ocular, formando uma imagem ampliada da superfície da amostra. No MEV, a fonte de “iluminação” é o feixe de elétrons ( $\lambda$  entre 0,07 a 0,5 Å), que é colimado por uma lente magnética. Esse feixe colimado incide na superfície da amostra e um detector capta os feixes dos elétrons “refletidos” para formar uma imagem da superfície da amostra ampliada em milhares de vezes.

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento poderoso que permite observar a área da superfície de um substrato dentro de uma escala de 1 cm<sup>2</sup> a 1 μm<sup>2</sup>. Isto corresponde a um aumento de 10 a 100.000 vezes, Goldestein (1992). Com o auxílio do microscópio eletrônico, por exemplo, é possível observar uma superfície rugosa através do contraste de relevo, as diferentes fases na região estudada e estimar o tamanho das mesmas; portanto, o MEV permite observar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos.

No microscópio eletrônico de varredura, os elétrons são gerados por um dispositivo chamado canhão de elétrons. No canhão de elétrons convencional, os elétrons são gerados pelo

aquecimento resistivo de um filamento de tungstênio em forma de V usando uma fonte de alta tensão. No microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), os elétrons são gerados por um arame de monocristal de tungstênio onde é aplicado um forte campo elétrico na ponta do tungstênio. O MEV-FEG deve ser operado com vácuo melhor do que  $10^{-10}$  torr, a fim de se obter emissão de elétrons estáveis com um feixe bem colimado, da ordem de 1 a 2 nm, Goldstein (1992). Isso permite trabalhar com tensão de operação mais baixa e com melhor resolução do que o microscópio eletrônico convencional. A tensão de operação é a tensão de aceleração dos elétrons que pode variar de 1 kV até 40 kV e, quanto maior a tensão de aceleração, mais fino torna-se o feixe de elétrons, o que resulta em uma melhor resolução.

### 3.1.1 Interação dos elétrons com a matéria

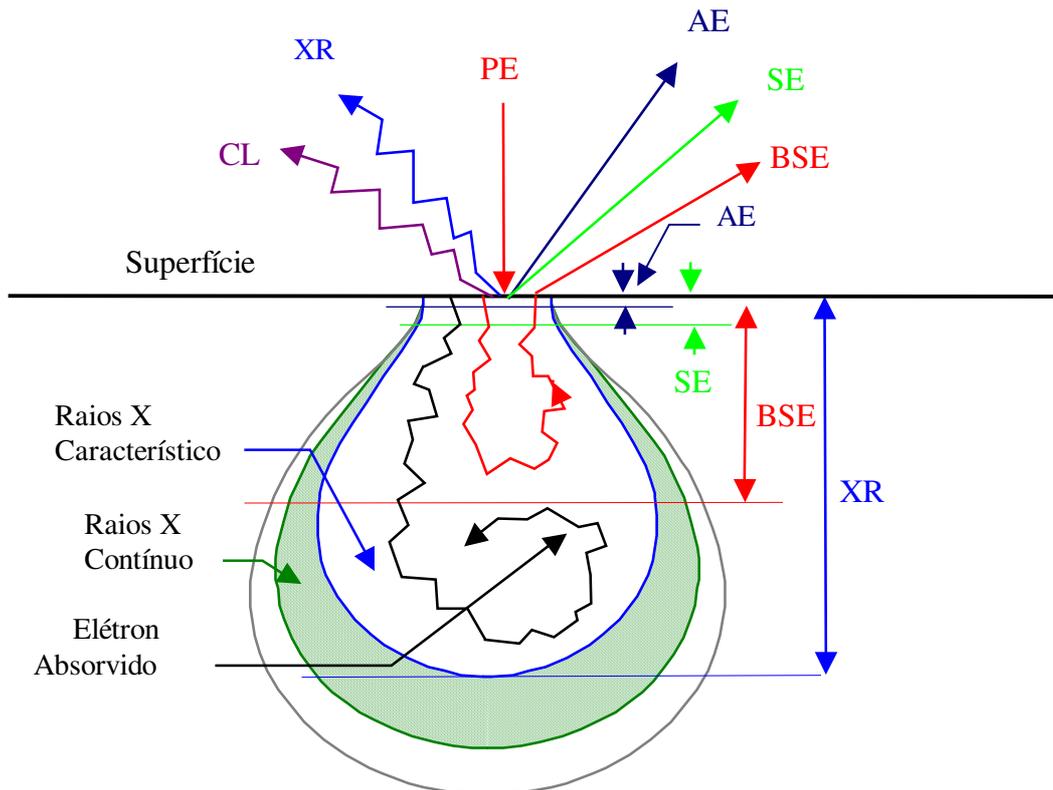
A versatilidade do MEV e micro-análise de raios-X é proveniente da grande variedade de medidas que pode ser feita devido às diversas interações que a amostra sofre com o feixe de elétrons. O feixe de elétrons de alta energia (5 a 40 keV) interage com a matéria de modo complexo, dependendo da energia do feixe de elétrons incidente (ou elétrons primários (EP)), da forma como acontecem as primeiras colisões do feixe com a matéria, e também da distribuição dos átomos dos elementos que constituem a matéria. O resultado da interação dos elétrons com a matéria, é o espalhamento, que pode ser **elástico** ou **inelástico**.

No espalhamento elástico, o feixe de elétrons incidente colide com os núcleos dos átomos que constituem a matéria e muda de direção sem alterar a energia cinética dos elétrons. O espalhamento elástico é o responsável pelo fenômeno de elétrons retro-espalhados (backscattering electrons – BSE) que forma um importante sinal para a formação da imagem no MEV.

No espalhamento inelástico, o feixe de elétrons primários colide com os elétrons dos átomos que constituem o substrato, resultando numa transferência de energia do feixe de elétrons primários aos átomos do substrato. Nessa transferência, os átomos do substrato tornam-se excitados e instáveis e ao retornar ao seu estado fundamental, ocorre a liberação de energia sob a forma de emissão de radiação ou elétrons: elétrons secundários (SE), elétrons Auger (AE), raios-

X característicos (XR) e contínuos, cátodo luminescente (CL), elétron absorvido (SC), e corrente induzida pelo feixe eletrônico (EBIC), Goldstein (1992).

A Figura 3-1 mostra em detalhe a profundidade das interações do feixe de elétrons com a amostra e as radiações geradas como resultante do espalhamento.



**Figura 3-1.** Representação esquemática da interação dos elétrons com a matéria e a profundidade de interação na amostra, Exner (1992).

A imagem no MEV pode ser obtida através dos diferentes tipos de sinais produzidos pela interação elétron-matéria. Para cada tipo de radiação utilizada, podemos obter diferentes informações sobre a superfície da amostra, tais como, morfologia, composição química, fases, etc.

Normalmente, no MEV comercial são acoplados detectores para captar também as radiações de BSE, SE e raios-X.

### 3.1.2 Elétrons Retro-Espalhados (BSE)

Os elétrons retro-espalhados possuem as seguintes características: têm a mesma energia que a dos elétrons primários (5 – 40 keV), resolução entre 0,1 – 1  $\mu\text{m}$ , profundidade de informação na amostra entre 0,1 – 1  $\mu\text{m}$ , e dependem da energia dos elétrons primários. São utilizados para obter informações sobre: topografia, composição química (qualitativo), orientação cristalográfica, campos magnéticos internos, fases secundárias e contornos de grãos, Verhoeven (1985).

O coeficiente dos elétrons retro-espalhados  $\eta$  indica o contraste da imagem, que é definida por:

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_B} = \frac{i_{BSE}}{i_B}, \quad (3-1)$$

onde  $n_{BSE}$  é o número de elétrons retro-espalhados,  $n_B$  é o número de elétrons incidentes, e em função da corrente,  $i_B$  é a corrente do feixe incidente na amostra, e  $i_{BSE}$  a corrente do elétron retro-espalhado passando pela amostra, Goldstein (1992).

O coeficiente  $\eta$  é proporcional ao número atômico  $Z$  dos elementos que constituem o substrato, sendo que, quanto maior o valor de  $\eta$ , maior é o contraste.

### 3.1.3 Elétrons Secundários (Secondary Electrons – SE)

Os elétrons secundários possuem as seguintes características: uma energia menor do que os elétrons primários (< 5 keV), uma resolução entre 5 a 20 nm, a profundidade de informação na amostra está entre 1 a 10 nm (obtem apenas informação superficial). São utilizados para obter informações sobre: topografia da superfície, imagem de aspecto tridimensional, etc.

A probabilidade  $P$  de escape dos elétrons secundários na amostra decresce exponencialmente com a profundidade através da seguinte relação:

$$P \propto e^{-\frac{d}{\lambda}}, \quad (3-2)$$

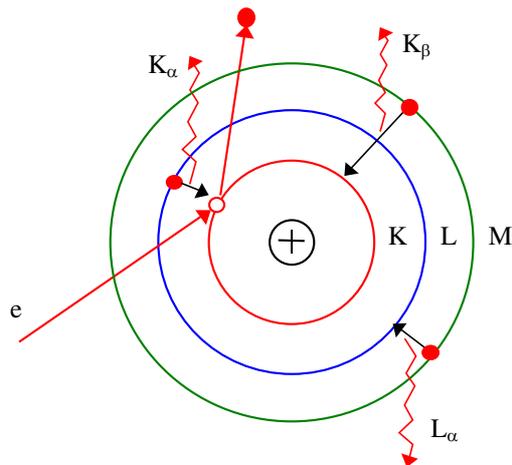
onde  $d$  é a profundidade, e  $\lambda$  o comprimento de onda.

### 3.1.4 Espectrometria de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectrometry – EDS)

Para determinar a composição química, dos materiais, principalmente o Ge usado na dopagem da preforma porosa, usa-se a técnica de espectrometria de energia dispersiva (EDS), Lifshin (1994), Goldstein (1992). No EDS, os raios-X emitidos pela amostra são captados por um detector de estado sólido (cristais de silício dopados com lítio e boro) e a sensibilidade de detecção dos raios-X depende da mobilidade do dopante Li no detector. Portanto, o detector é mantido em nitrogênio líquido, para melhorar a mobilidade do Li.

Para se obter informações da composição química dos elementos químicos contidos na amostra, utilizam-se os raios-X (R-X) característicos emitidos de cada elemento, resultante da interação entre os elétrons primários e os elétrons dos átomos dos elementos da amostra. Os átomos são formados pelo núcleo e várias camadas concêntricas (K, L, M, N, O, P e Q), onde estão em órbita os elétrons. Cada camada é dividida em vários níveis de energia. Por exemplo, a camada K tem um nível de energia, a camada L tem 3 níveis de energia ( $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$ ) e a camada M tem cinco níveis de energia ( $M_I$ ,  $M_{II}$ ,  $M_{III}$ ,  $M_{IV}$ ,  $M_V$ ), Jenkins (1969).

Quando os elétrons primários colidem com o elétron da camada K, retiram-no da sua órbita produzindo uma vacância na camada K. Como consequência, outro elétron de uma camada externa pode ocupar a vacância, resultando na emissão dos raios-X característicos, conforme mostra a Figura 3-2.



**Figura 3-2.** Diagrama esquemático da emissão de raios-X e algumas das possíveis transições, Jenkins (1969).

Para cada elemento existe um espectro de raios-X característico e há uma relação entre o comprimento de onda ( $\lambda$ ) e seu número atômico ( $Z$ ), que é dada pela lei de Moseley:

$$\lambda = A(Z - B)^2, \quad (3-3)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes e têm valores diferentes para cada  $\lambda$ .

### 3.2 Espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS)

O espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS) é uma técnica de caracterização estrutural muito utilizada na atualidade, principalmente para o estudo das imperfeições estruturais e na heterogeneidade eletrônica dos materiais. Se o comprimento de onda usado para análise estrutural for da ordem de 1 a 2 Å, o tamanho da heterogeneidade pode estar contido numa escala entre 10 a 1000 Å, Porai-Koshits (1990).

A análise da estrutura pode ser baseada apenas no espalhamento coerente, que sempre é pequeno para ângulos pequenos. A intensidade de espalhamento ( $I_c(\theta)$ ) é dada pela fórmula de Thomson:

$$I_e(\theta) = I_0 \cdot T_f \cdot \frac{1}{p^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (3-4)$$

onde  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente,  $p$  é a distância entre as partículas e o detector (cm), e o fator  $T_f$  é o quadrado do raio de elétron clássico ( $T_f = e^2/mc^2 = 7,6 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ ), Glatter (1995).

A direção do feixe incidente é definida pelo vetor unitário  $\mathbf{S}_0$  e a direção do feixe espalhado por  $\mathbf{S}$ , onde o ângulo entre os dois vetores é  $2\theta$ . O vetor de espalhamento  $\mathbf{q}$  é definido como:

$$\mathbf{q} = (2\pi/\lambda) (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0). \quad (3-5)$$

Sendo que a magnitude do vetor de espalhamento é dada por

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (3-6)$$

A amplitude de espalhamento ( $F(\mathbf{r})$ ) tendo como distribuição da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , que é o número de elétrons por unidade de volume ( $\text{cm}^3$ ) na posição  $\mathbf{r}$  é dada por:

$$F(\mathbf{r}) = \iiint dV \cdot \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}. \quad (3-7)$$

A intensidade  $I(\mathbf{q})$  é o quadrado do valor absoluto dado pelo produto da amplitude ( $F$ ) e do complexo conjugado  $F^*$ :

$$I(\mathbf{q}) = FF^* = \iiint \bar{\rho}^2(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} dV. \quad (3-8)$$

Usando a fórmula fundamental de Debye:

$$\langle e^{-hqr} \rangle = \frac{\text{sen}(qr)}{qr}. \quad (3-9)$$

A equação (3-8) pode ser escrita da seguinte forma:

$$I(q) = \int 4\pi r^2 dr \cdot \bar{\rho}^2(r) \cdot \frac{\text{sen}(qr)}{qr}. \quad (3-10)$$

A equação (3-10) é a fórmula geral da intensidade de espalhamento com o material tendo uma distribuição de densidade  $\rho(r)$ .

Quando o limite de  $q$  for muito pequeno ( $q \rightarrow 0$ ), o termo  $\frac{\text{sen}(qr)}{qr}$  na equação (3-10) pode ser expandido como uma série.

$$\frac{\text{sen}(qr)}{qr} \cong 1 - \frac{(qr)^2}{6} + \frac{(qr)^4}{120} - \dots. \quad (3-11)$$

A intensidade de espalhamento no ângulo zero é:

$$I(0) = 4\pi \int \bar{\rho}^2(r) \cdot r^2 dr. \quad (3-12)$$

O quadrado do raio de giro é descrito como, Guinier (1955):

$$R_g^2 = \frac{\int \bar{\rho}^2(r) \cdot r^4 dr}{2 \int \bar{\rho}^2(r) \cdot r^2 dr}. \quad (3-13)$$

Restringindo apenas os dois primeiros termos da equação (3-11), e substituindo as equações (3-12) e (3-13) na equação (3-10) temos:

$$I(q) = I(0) \left( 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right). \quad (3-14)$$

A equação (3-14) pode ser aproximada na forma exponencial quando  $qR_g$  é muito pequeno,

$$I(q) = I(0) \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right). \quad (3-15)$$

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação (3-15) obtém-se

$$\ln[I(q)] = \ln[I(0)] - \frac{(qR_g)^2}{3}. \quad (3-16)$$

O gráfico da equação (3-16) é chamado de gráfico de Guinier (Guinier Plot), Guinier (1955), onde  $R_g$ , chamado de Raio de Giro da partícula, mede a extensão da distribuição da densidade em torno do centro de gravidade dentro da partícula.

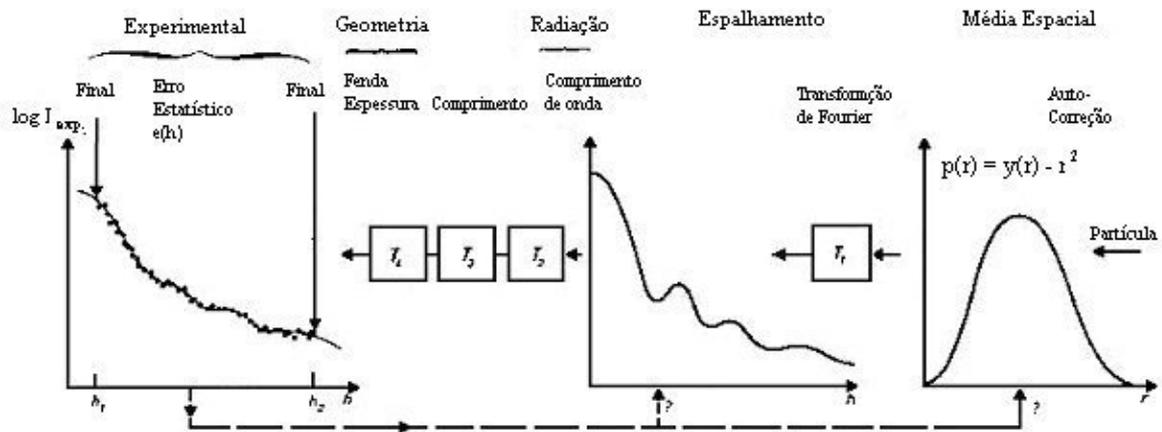
Conhecendo-se a forma da partícula e o  $R_g$ , é possível calcular o tamanho das partículas através das equações mostradas na Tabela 3-1, Guinier (1968).

**Tabela 3-1.** Relação do  $R_g$  com a morfologia

Forma da partículas	Parâmetro	Fórmula
Esfera	Raio R	$R_g = \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot R$
Casca Esférica	Raio externo=R Raio Interno=cR	$R_g = \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot R \cdot \left(\frac{1-c^5}{1-c^3}\right)^{\frac{1}{2}}$
Elipsóide	semi eixo a, a, $\tau a$ :	$R_g = \left(\frac{2+\tau^2}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot a$
Cilindro	Comprimento=2H Diâmetro=2R:	$R_g = \left(\frac{R^2}{2} + \frac{H^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$
Disco circular fino	raio R:	$R_g = \frac{R}{\sqrt{2}}$
Fibra	Comprimento=2H:	$R_g = \frac{H}{\sqrt{3}}$
Paralelepípedo	lados 2a, 2b, 2c:	$R_g = \left(\frac{a^2 + b^2 + c^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$
Cubo	lado 2a:	$R_g = a$

Se a curva do gráfico de Guinier for uma reta, o sistema de partículas é *monodisperso*, e se a curva for do tipo exponencial, então, o sistema de partículas é *polidisperso*.

Além da curva de Guinier existem outros métodos para avaliação dos dados da curva de espalhamento experimental a baixo ângulo que é utilizado para se obter a distribuição da distância que fornece o tamanho médio e o raio de giro, Glatter (1977). O mecanismo básico de transformação dos dados de espalhamento para obter os resultados das características das partículas, como distribuição do tamanho de partículas, é representado esquematicamente na Figura 3-3.



**Figura 3-3.** Representação esquemática da correlação entre a partícula e os dados de espalhamento experimentais medidos.

Num sistema polidisperso, onde as partículas tem tamanhos diferentes, podemos descrever as partículas por um certo tamanho efetivo  $R$ , onde  $N(R)$  corresponde ao número de partículas num intervalo  $(R, R+dR)$ , Feigin (1987). Então a intensidade de espalhamento em função do vetor de onda ( $q=4\pi\text{sen}\theta$ ) pode ser escrita da seguinte forma.

$$I(q) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D(R) \cdot i_0(qR) \cdot dR, \quad (3-17)$$

onde  $D(R) = m^2(R) N(R)$  é a função de distribuição,  $m(R)$  o comprimento de espalhamento e  $i_0(qR)$  é o fator de forma normalizada de uma partícula de tamanho  $R$ . O programa GNOM usa a função de distribuição para avaliar os dados da curva experimental do espalhamento a baixo ângulo.

Outros tipos de estruturas podem ser determinados pela técnica do SAXS, como por exemplo: usando a curva da lei de Porod a partir dos dados do SAXS, podem ser determinadas estruturas fractais complexas, como superfície fractal e a dimensão fractal, Hyeon-Lee (1998), Suzuki (1997).

### 3.3 GNOM

O GNOM é um programa de computador de transformação indireta para o processamento de dados do espalhamento a baixo ângulo, que avalia a função de distribuição do tamanho  $D(R)$  para um sistema polidisperso, e a função de distribuição da distância das partículas para um sistema monodisperso.

O GNOM pode avaliar dados experimentais para os seguintes tipos de sistemas:

- Sistema monodisperso de partículas globulares;
- Sistema monodisperso de partículas alongadas;
- Sistema monodisperso de partículas achatadas;
- **Sistema polidisperso de partículas esféricas;**
- Sistema polidisperso de partículas com fator de forma arbitrário.

O programa GNOM foi desenvolvido sobre a base do método geral do tratamento de dados do espalhamento à baixo ângulo (SAS) e do método de regularização de Tikhonov no Laboratório do Instituto de Cristalografia (USSR Academy of Sciences), Semenyuk (1991).

O processamento dos dados experimentais é a parte essencial da investigação de espalhamento à baixo ângulo (SAS). A equação que correlaciona os dados experimentais é descrita abaixo,

$$u(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} W_w(u) W_t(t) W_\lambda(\lambda) \cdot I \left\{ \frac{[(q-u)^2 + t^2]^{1/2}}{\lambda} \right\} d\lambda dt du, \quad (3-18)$$

onde  $W_w(u)$ ,  $W_t(t)$ ,  $W_\lambda(\lambda)$  são conhecidos como funções de ponderação e depende da condição experimental,  $q$  é o módulo do vetor de espalhamento ( $q=(4\pi/\lambda) \sin\theta$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda, e  $2\theta$  o ângulo de espalhamento. Para um sistema polidisperso, a intensidade do espalhamento pode ser calculada pela equação abaixo:

$$I(q) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D(R) \cdot i_0(qR) \cdot dR, \quad (3-19)$$

onde  $R_{\min}$  e  $R_{\max}$  são, respectivamente, os raios mínimo e máximo das partículas do sistema polidisperso. A equação da distribuição de tamanho,  $D(R)$ , é determinada por,

$$D(R) = m^2(R) \cdot N(R), \quad (3-20)$$

onde,  $m(R)$  é o comprimento de espalhamento,  $N(R)$  o número de partículas de tamanho  $R$ , Svergun (1988).

Baseado em técnica de regularização de Tikhonov, Svergun (1988), Svergun (1991), o valor do parâmetro de regularização é calculado automaticamente pelo programa que usa critérios de percentual, Severgun (1992).

O critério de percentual é usado para os seguintes critérios:

DISCRP: Discrepância ( $\chi^2$ ) são os resíduos obtidos correspondentes aos erros experimentais. Para a aplicação prática é recomendada  $0,7 < \text{DISCRP} < 0,95$

OSCILL: Oscilação, mostra a suavidade da solução da curva de função de distribuição do tamanho das partículas, valor ideal para  $\text{OSCILL} = 1,1$  ou pode oscilar entre  $1,1 < \text{OSCILL} < 2,0$ .

STABIL: Estabilidade, mostra a estabilidade da solução com respeito à mudança do ALPHA, valor ideal para  $\text{STABIL} = 0,0$ .

SYDEV: Desvio Sistemático indica a presença de um desvio sistemático da curva dos dados experimentais, valor ideal para  $\text{SYDEV} = 1,0$ .

POSITV: Positividade, a função da distribuição do tamanho de partículas tem que ser positiva, valor ideal para POSITIV=1,0.

VALCEN; Validade indica a validade da escolha do intervalo no espaço real, valor ideal para partículas esféricas VALCEN=0,95.

Os detalhes do procedimento para execução do programa GNOM encontra-se no Anexo I.

### **3.4 Preparação da amostra**

A Figura 3-4 mostra o diagrama geral do processo de deposição axial fase vapor, VAD, onde estão situados os parâmetros de processo e as técnicas utilizadas para a caracterização da preforma porosa. O processo de deposição VAD é comandado por quatro módulos de controles que são: controle dos gases, controle do alvo, controle da exaustão da câmara e tratamento de efluentes, e controle do maçarico. No controle dos gases, tem-se o controle do fluxo do gás de arraste para injetar os gases de  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{GeCl}_4$ , controle dos fluxos dos gases  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  da combustão do maçarico, e o controle do fluxo de gás de proteção do maçarico. No controle do maçarico, tem-se o controle dos ângulos entre o maçarico e o eixo vertical do alvo e o controle da distancia alvo-maçarico. Após a deposição da preforma porosa são realizadas caracterizações físico-químicas, tais como a avaliação e medida da dimensão e formato da preforma; o tamanho e a morfologia das nanopartículas (“soot”) com microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscópio eletrônico de transmissão (MET); análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e MEV acoplada a espectrometria de energia dispersiva – MEV/EDS, caracterização estrutural, como quantificação de fases cristalinas dos  $\text{GeO}_2$  por difração de raios-X (DRX); nano e micro estrutural com espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS).

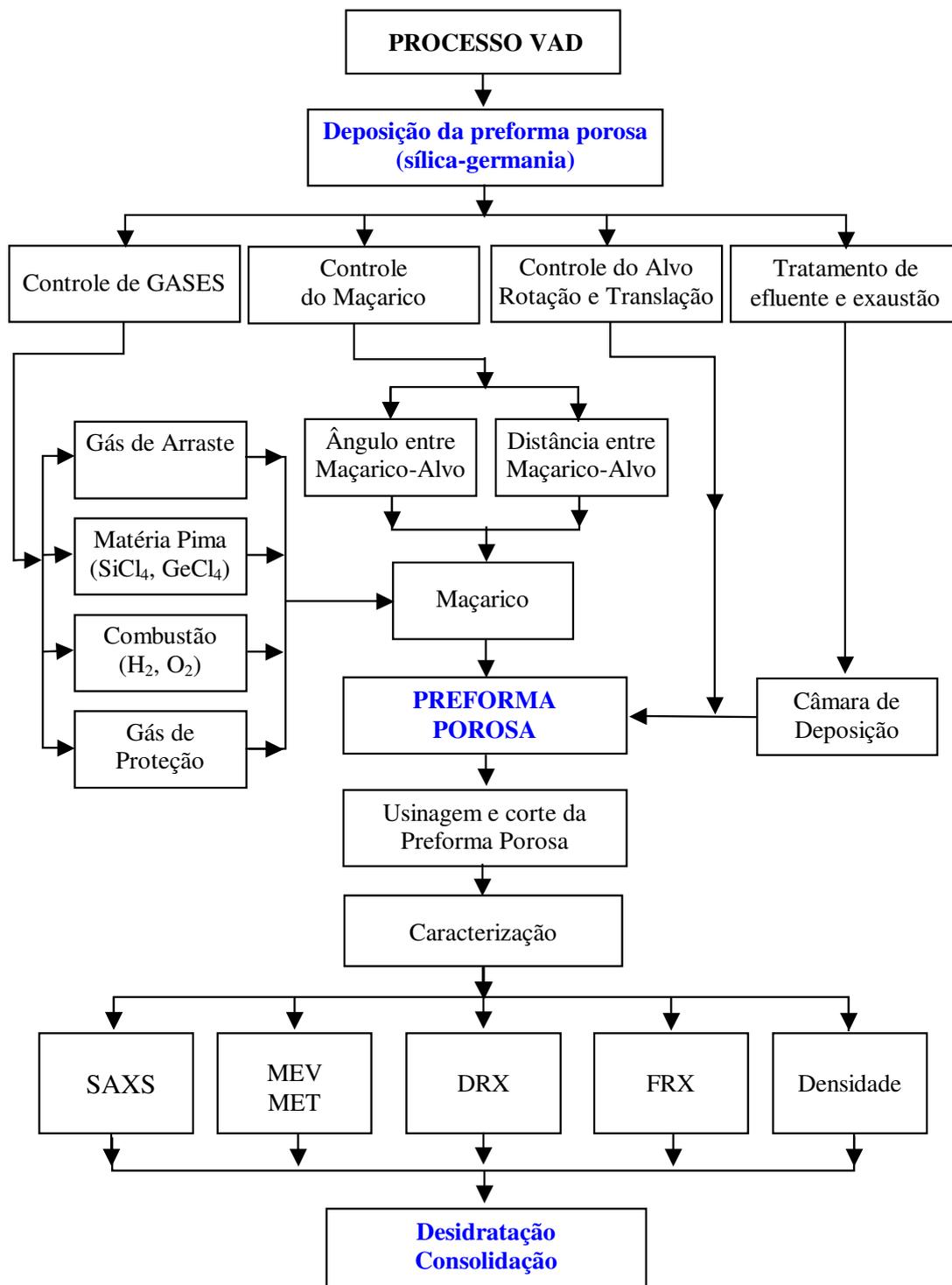
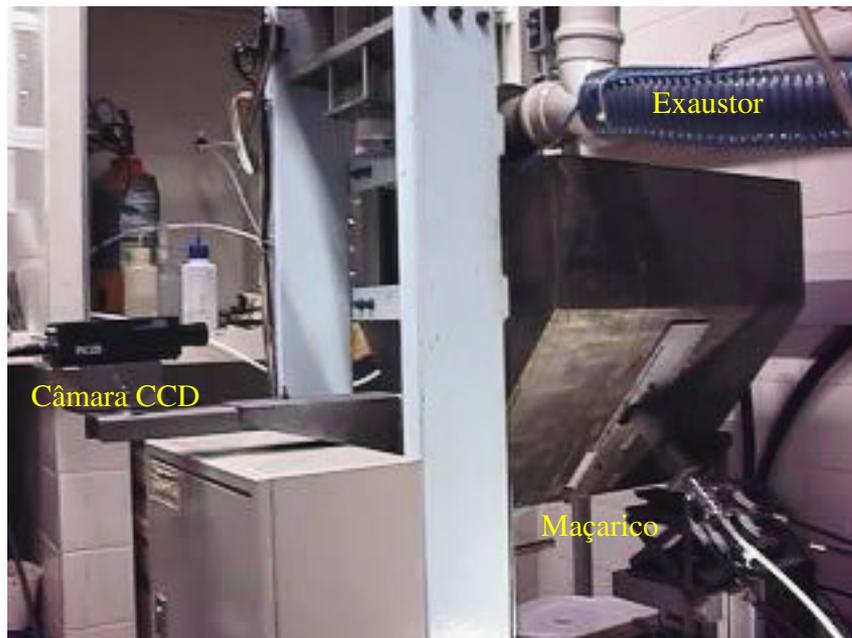


Figura 3-4. Diagrama do processo de deposição VAD.

### 3.4.1 Deposição da preforma porosa

A câmara de deposição foi desenvolvida e projetada no Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo, LIQC. Ela é composta de uma saída para o sistema de exaustão e tratamento de efluentes, um sistema de fixação para maçarico, uma janela para câmara CCD, um sistema para fixação, rotação, e translação do alvo.



**Figura 3-5.** Câmara de deposição VAD escala laboratorial.

Depois de muitos ensaios na câmara de deposição laboratorial, as dificuldades encontradas foram superadas e foi projetada uma câmara de deposição maior (Figura 3-6), e com todos os recursos de automação, que possibilitam uma deposição uniforme da preforma porosa com um comprimento máximo de 1000 mm, enquanto que a antiga câmara possibilitava a deposição de preformas com comprimento máximo de 300 mm.



**Figura 3-6.** Câmara de deposição VAD piloto industrial.

O cálculo da eficiência de deposição da preforma porosa foi determinada usando-se a equação abaixo:

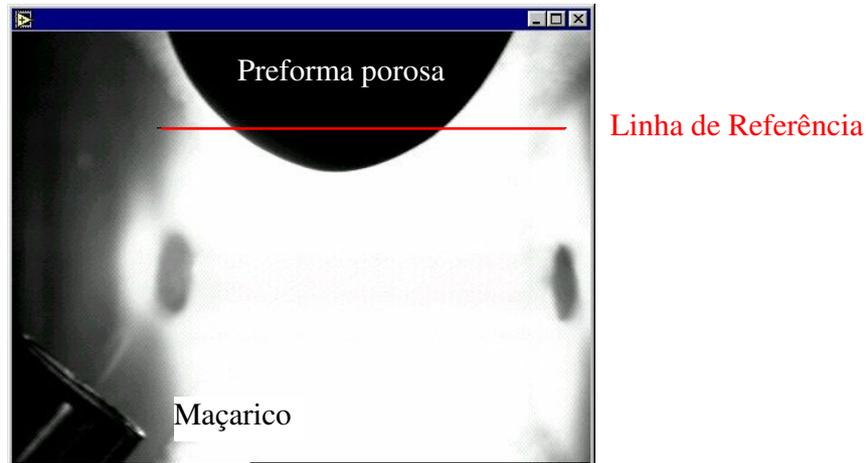
$$\eta = \frac{P}{(0,54.V_{SiCl_4}) + (0,91.V_{GeCl_4})} \cdot 100\%, \quad (3-21)$$

onde o  $V_{SiCl_4}$  e  $V_{GeCl_4}$  são os volumes gastos na deposição de tetracloreto de silício e germânio, e considerando-se que todos os volumes de  $SiCl_4$  e  $GeCl_4$ , foram consumidos e que tenham se transformado em  $SiO_2$  e  $GeO_2$ . O termo P, corresponde à massa total da preforma porosa.

### **Câmara CCD**

A câmara CCD é utilizada para monitoramento e também para a detecção e controle do diâmetro da preforma porosa. Através da câmara CCD é adquirida em tempo real a imagem da região inferior da preforma, que corresponde à região onde ocorre a deposição das nanopartículas. Um controle para o posicionamento de uma linha horizontal digital denominada “linha de referência” foi inserida à imagem da preforma em deposição realimentando o controle dos motores de passo que fornecem o movimento de translação da preforma. na interface do

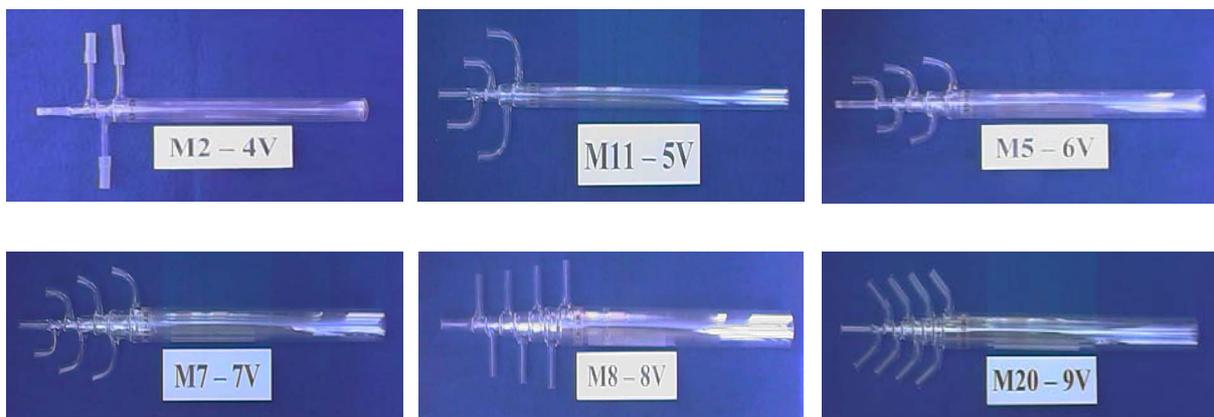
software de controle para se estabelecer o diâmetro de referência, (Figura 3-7). O sistema de automação desenvolvido no LIQC permite obter preformas com diâmetro uniforme, com precisão maior que 0,2 mm.



**Figura 3-7.** Linha de referência sobre a imagem da preforma, Ono (2003)

### Maçarico

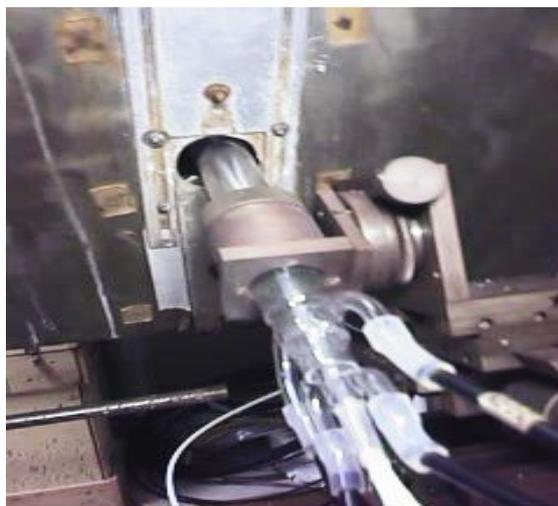
O maçarico é um dos itens mais importantes no processo de deposição da preforma porosa, e a sua confecção é praticamente artesanal. Ele é constituído de  $n$  tubos concêntricos de sílica vítrea. Na Figura 3-8 observa-se exemplos de maçaricos de 4, 5, 6, 7, 8, e 9 vias .



**Figura 3-8.** Maçaricos VAD de diversas configurações.

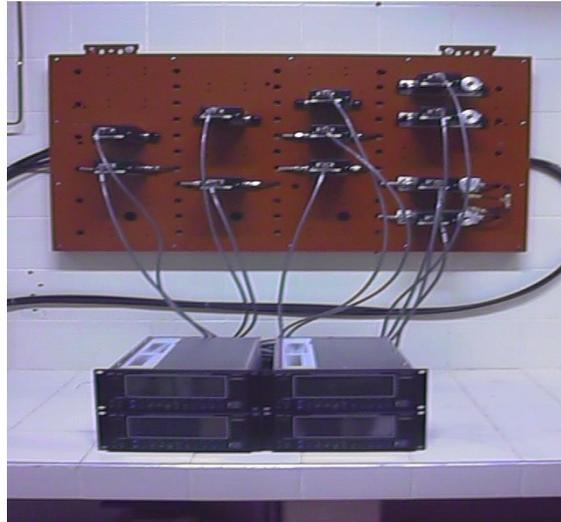
Considerando o maçarico de 4 vias, têm-se tubos concêntricos, com tubo central  $T_c$ , e os demais sucessivamente de  $T_1$ ,  $T_2$ , e  $T_3$ . Injeta-se os tetracloreto no tubo  $T_c$ . No  $T_1$  é injetado o gás de proteção, geralmente de  $N_2$ , para impedir a deposição do soot na extremidade do  $T_c$ . No  $T_2$  são injetados os gases  $H_2$  para facilitar a reação química, pois a energia da reação de hidrólise é mais baixa do que a oxidação, Miller (1987), e no  $T_3$  injeta-se os gases  $O_2$ . Para maçaricos contendo maior quantidade de tubos, a configuração das entradas de gases podem ser mudadas, de acordo com as necessidades, portanto a geometria do maçarico influencia na eficiência, assim como nas características finais do material desejado, principalmente para moldar o perfil de dopagem.

O maçarico é fixo num dispositivo (Figura 3-9) que permite movimenta-lo com maior precisão nas direções, x, y, z, e no ângulo  $\theta$ , independentemente, permitindo a reprodutibilidade da posição do maçarico de uma deposição para outra.



**Figura 3-9.** Dispositivo para posicionamento do maçarico VAD.

A injeção dos gases no maçarico é feita através do sistema de controle de fluxo. São utilizados os controladores de fluxo de massa (modelo 1179A e 2179A da MKS Instruments), com uma precisão de  $\pm 5\%$ . A Figura 3-10 mostra os controladores do fluxo de massa.

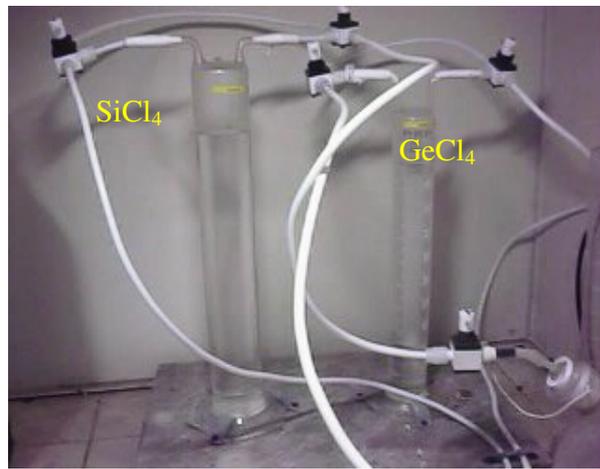


**Figura 3-10.** Controladores de fluxo de massa.

Para transformar os tetracloreto líquidos em vapor, utiliza-se um borbulhador construído com vidros de borosilicados (Figura 3-11). Um gás de arraste é injetado dentro do líquido, e transporta o vapor saturado de  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{GeCl}_4$  para alimentação do maçarico VAD.



(a)

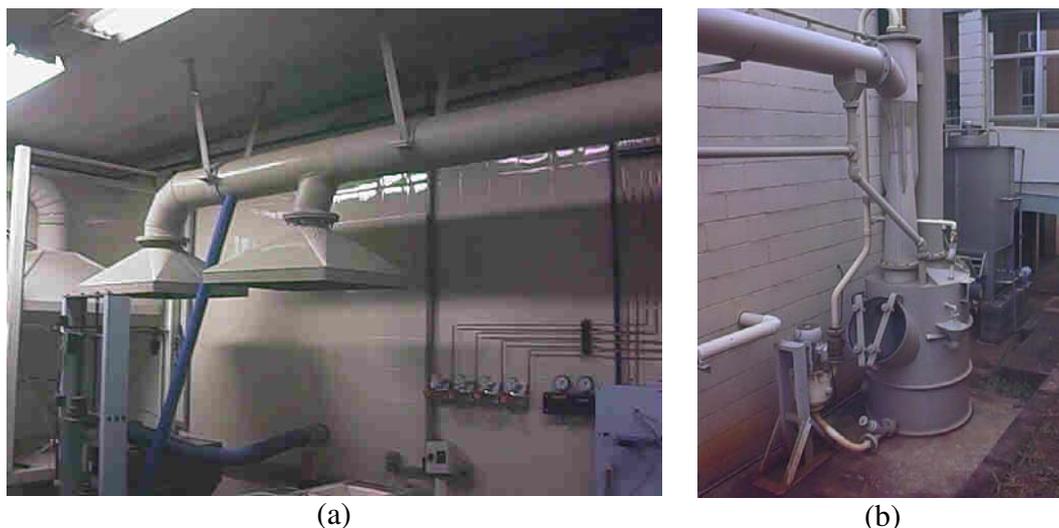


(b)

**Figura 3-11.** Borbulhador de vidro para tetracloreto, (a) comercial, (b) projetado pelo LIQC.

### Sistema de Exaustão e Tratamento de Efluentes

O  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{SiCl}_4$  na chama do maçarico sofre uma reação de hidrólise e oxidação resultando num vapor de ácido clorídrico. Um sistema de exaustão retira o vapor da câmara de deposição. (Figura 3-12a), que é conduzido para o sistema de tratamento do efluentes (Figura 3-12b).



**Figura 3-12.** Sistema de exaustão e tratamento de efluentes: (a) coifas para exaustão; (b) lavador de gases.

#### 3.4.2 “Usinagem” da Preforma Porosa VAD

As amostras em pó foram obtidas através da técnica de “usinagem” da preforma porosa. A fim de se evitar a contaminação do material, uma ferramenta de corte especial foi confeccionada com sílica vítrea. A preforma é desbastada ao longo do comprimento desejado (p.ex.,  $L=50$  mm) no sentido longitudinal, com um avanço da ferramenta de corte de 1 em 1 mm na direção radial. Para cada passo, o pó é recolhido, identificado e pesado. As medidas do diâmetro da amostra foram realizadas com um paquímetro ( $\pm 0,05$  mm) antes e depois de cada desbaste. Assim, a densidade é calculada através da relação massa/volume. A Figura 3-13 ilustra o processo de “usinagem” da preforma porosa, Sekiya (2001). O pó obtido pode ser então caracterizado através das técnicas de microscopia eletrônica e espalhamento de raios-X à baixo ângulo.



**Figura 3-13.** Processo de “usinagem” da preforma porosa, Sekiya (2001).

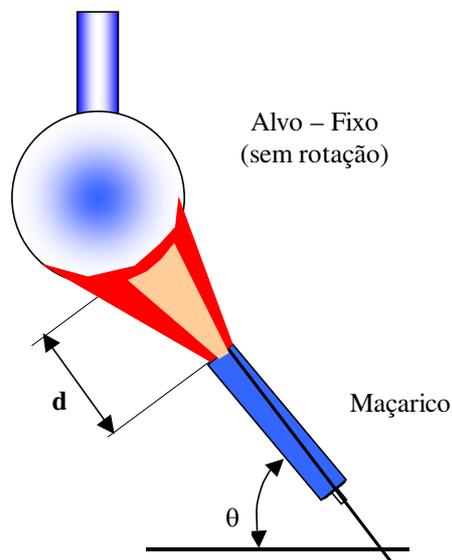
### **3.5 Processo de coletas *in situ* das amostras**

No processo aerosol em chama, o procedimento de coleta de amostra tem grande influência nos resultados do estudo das nanopartículas, pois observou-se que, dependendo da metodologia de coleta, esta pode influenciar no equilíbrio da chama, modificando a formação e o crescimento das partículas. Para tentar minimizar a influência da coleta nos resultados, foram projetados e confeccionados diversos dispositivos, que serão descritos a seguir.

#### **3.5.1 Processo de coleta de amostra num alvo fixo.**

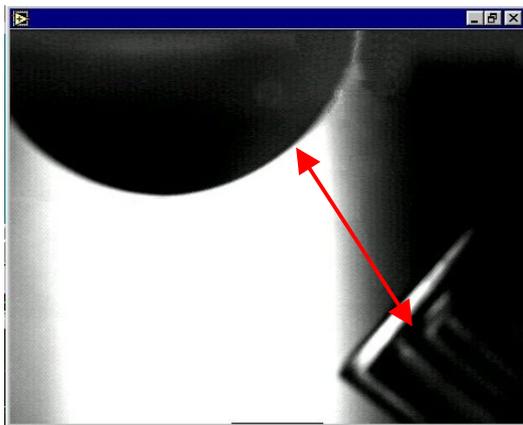
No processo VAD convencional, o alvo tem movimento de rotação com uma velocidade constante. Neste caso, a deposição dos agregados de nanopartículas ocorre em camadas,

ocorrendo uma oscilação na temperatura da superfície de deposição a cada volta. Para um alvo fixo, os agregados são depositados numa superfície sem oscilação da temperatura. A Figura 3-14 mostra um diagrama esquemático do procedimento experimental. As amostras de sílica foram preparadas usando um maçarico de cinco vias, onde foram mantidos constantes os parâmetros de deposição como o ângulo ( $\alpha = 50^\circ$ ) entre o maçarico e o alvo, a relação da mistura  $H_2/O_2$  de 1,0, com fluxo total de  $O_2$  e  $H_2$  de 10.000 sccm, fluxo de  $SiCl_4$  de 240 sccm, e o gás inerte que serve de refrigeração de 600 e 400 sccm para proteção do maçarico nas vias 2 e 4, respectivamente. Variou-se apenas à distância alvo-maçarico, onde o alvo esférico de sílica vítrea esférica permaneceu sem rotação durante a deposição

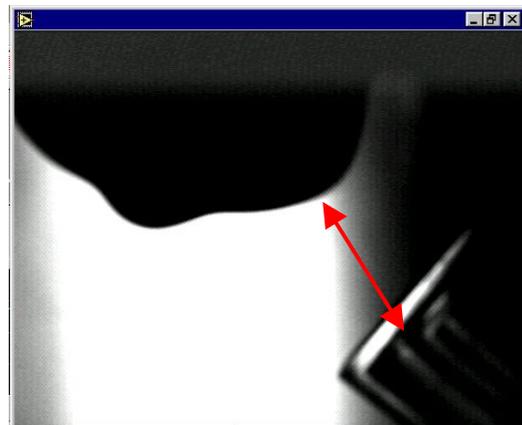


**Figura 3-14.** Diagrama esquemático da coleta de amostras para um alvo fixo do processo VAD.

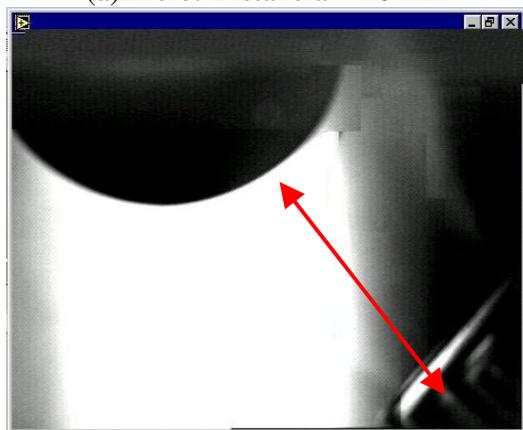
A Figura 3-15 mostra as imagens de 3 amostras com a distância alvo-maçarico de 20, 30 e 40mm respectivamente. A Figura 3-15 (a, b, c) mostra o início e a Figura 3-15 (a', b', c') o final do processo de deposição VAD.



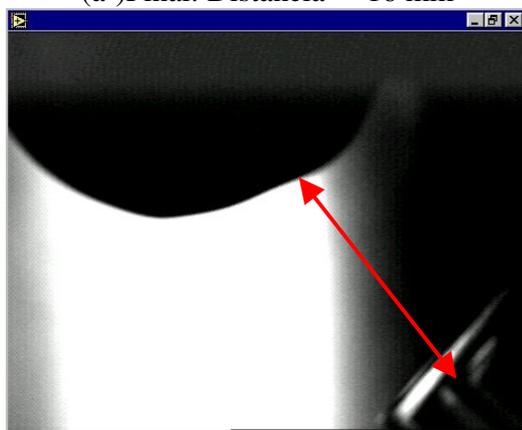
(a) Início: Distância = 20 mm



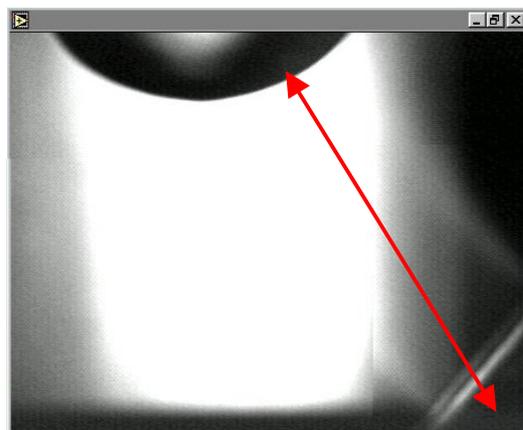
(a') Final: Distância = 16 mm



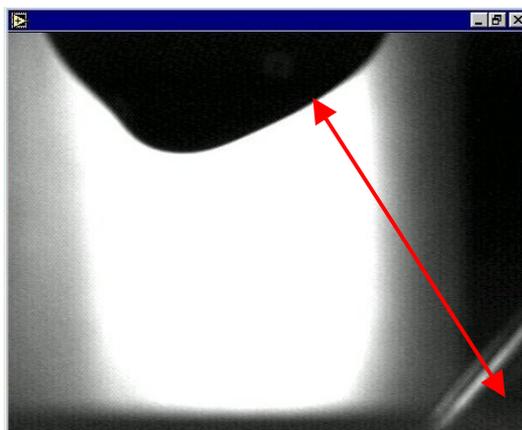
(b) Início: Distância = 30 mm



(b') Final: Distância = 27 mm



(c) Início: Distância = 40 mm



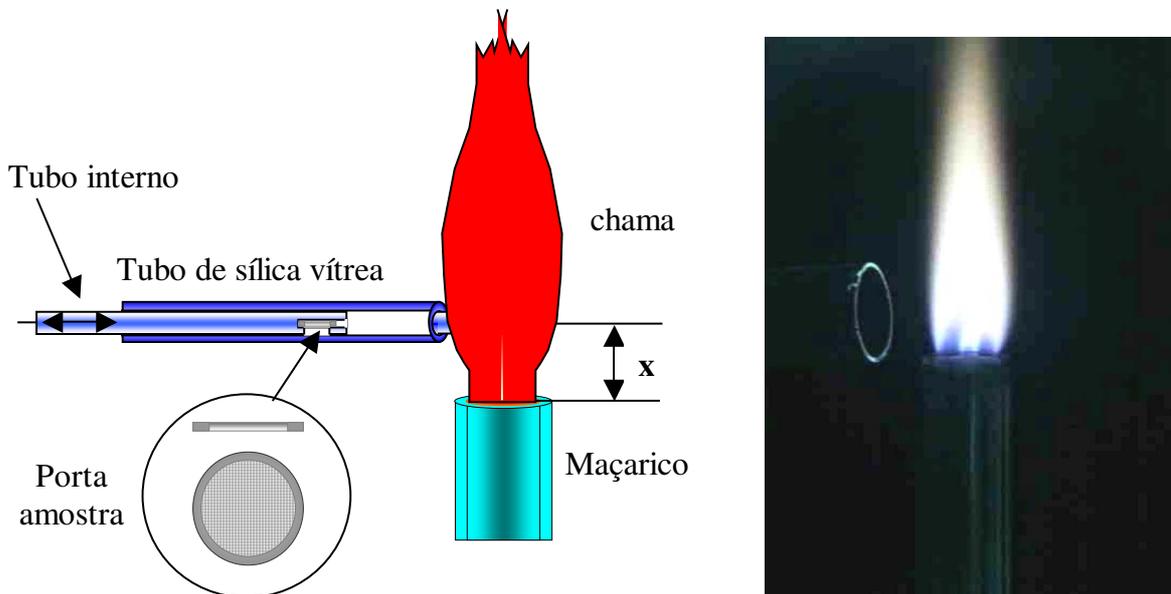
(c') Final: Distância = 36 mm

**Figura 3-15.** Imagens do alvo com diferentes distâncias alvo-maçarico. Distâncias no início da deposição: a) 20 mm, b) 30 mm, c) 40 mm. Distâncias no final da deposição: a') 16 mm, b') 27 mm, c') 36 mm.

### 3.5.2 Processo da coleta de amostra localizada em um ponto da chama.

Para estudar a evolução dos agregados para diferentes distâncias alvo-maçarico, na posição desejada da chama, foi projetado e confeccionado um dispositivo de coleta de amostra que permite que a coleta seja feita apenas em uma área pequena da chama. O dispositivo é formado por um tubo de sílica vítrea onde, em uma das extremidades é fixada uma tela circular de níquel, com diâmetro de 3,0 mm e granulometria de 200 “mesh” para a coleta de amostras. Este tubo é colocado internamente em um outro tubo maior de sílica vítrea, que permite o movimento do tubo interno na direção do centro da chama, onde a tela pode ser descoberta para a coleta da amostra (Figura 3-16).

Para a coleta das amostras, os parâmetros de deposição como, o ângulo ( $\alpha = 0^\circ$ ) entre o maçarico e o alvo, a relação da mistura  $H_2/O_2$  em 0,75, a geometria do maçarico (5 vias), foram mantidos constantes, variando-se apenas a distância (x) alvo-maçarico nas posições: 05, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 110 mm.

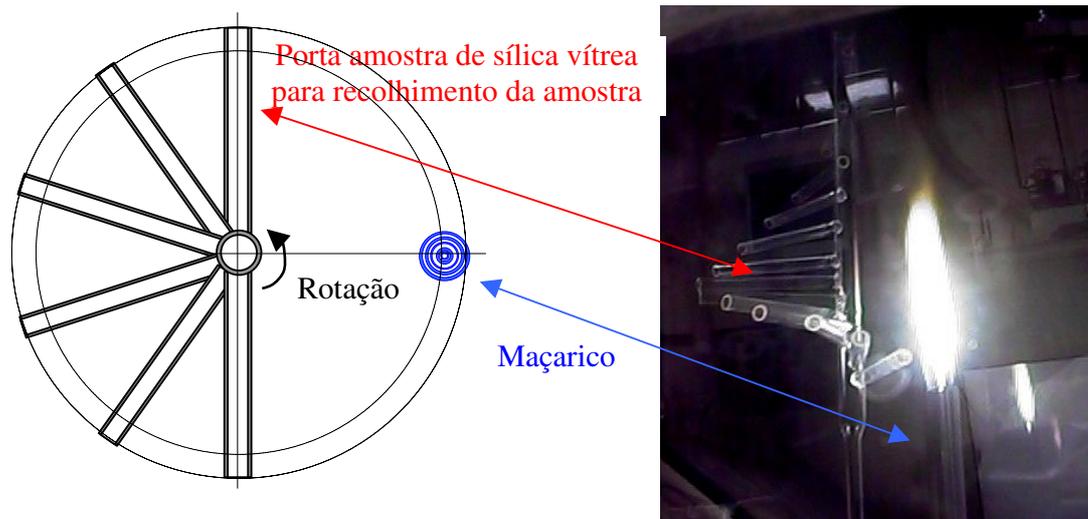


**Figura 3-16.** Dispositivo para recolhimento da amostra localizada.

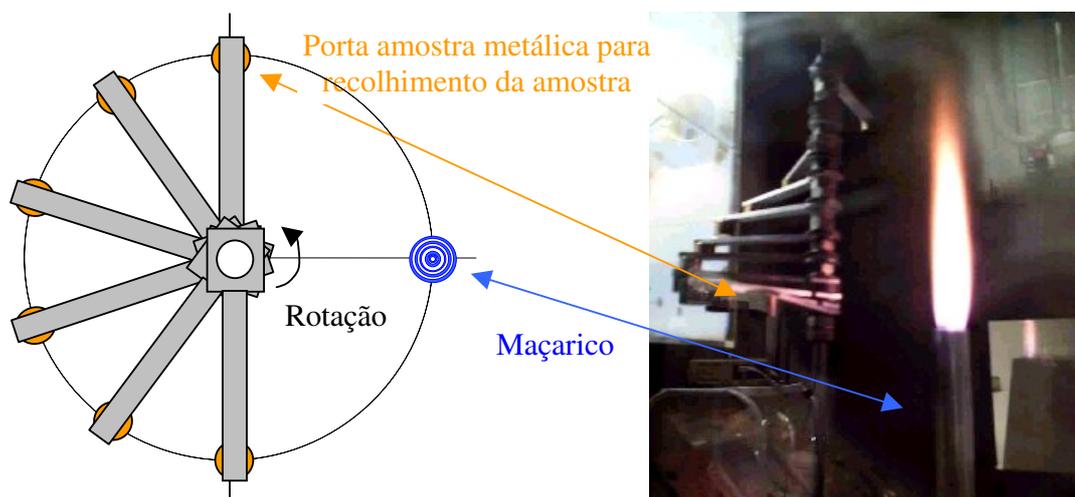
### 3.5.3 Processo de coleta de amostra usando o efeito de “thermophoresis”.

Para estudar a evolução das nanopartículas em função da distância alvo-maçarico e também a influência do tipo de material usado no porta-amostras, foram projetados e confeccionados dois dispositivos de coleta de amostras confeccionado em sílica vítrea e metal. O dispositivo é formado por um eixo de aço, onde foram fixadas 6 hastes perpendiculares e posicionadas a um ângulo de 30° (uma de sílica vítrea, e outra de metal). Pela rotação do eixo pode-se variar a distância entre o maçarico e a haste de 3, 26, 46, 109, 156 e 200 mm (Figura 3-17). Na extremidade da haste da sílica vítrea as partículas de “soot” foram depositadas diretamente Para o porta amostra metálico, uma haste com diâmetro de 12 mm e altura de 10mm é fixada numa das extremidade para a coleta de amostras.

Como a sílica vítrea é isolante térmico, a temperatura da sua superfície mantém-se mais alta que a do metal, durante coleta de amostras na posição de inserção na chama. Esta condição permite observar como a temperatura da superfície da coleta pode influenciar na formação dos agregados de nanopartículas. As amostras coletadas em diferentes distâncias alvo-maçarico teve como objetivo principal estudar a evolução dos agregados de nanopartículas com a distância. Maçaricos compostos de 5 tubos concêntricos também foram usados neste experimento. O ângulo  $\alpha = 0^\circ$  entre o maçarico e o alvo, a relação da mistura  $H_2/O_2$  de 0,75 foram mantidas, variando-se apenas à distância entre o alvo e o maçarico. O tempo de permanência da sonda porta-amostra na chama foi de aproximadamente 1 seg.



(a)



(b)

**Figura 3-17.** Dispositivo de coleta da amostra usando o efeito de “thermophoresis”: (a) porta-amostra de sílica vítrea, (b) porta-amostra metálico.

### 3.6 Técnicas de Caracterização

#### 3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o estudo da morfologia da preforma porosa “soot” foi usado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite a visualização da superfície do “soot” e fornece várias informações, tais como: tamanho do agregado, forma de aglomeração, porosidade, presença de fase cristalina do  $\text{GeO}_2$ , distância entre as camadas de deposição, entre outras. Os equipamentos utilizados foram: JEOL, modelo JXA-840A, instalado na FEM/UNICAMP; e JEOL, modelos JSM-5900 (Figura 3-18) e JSM-6330 FEG instalado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).



(a)

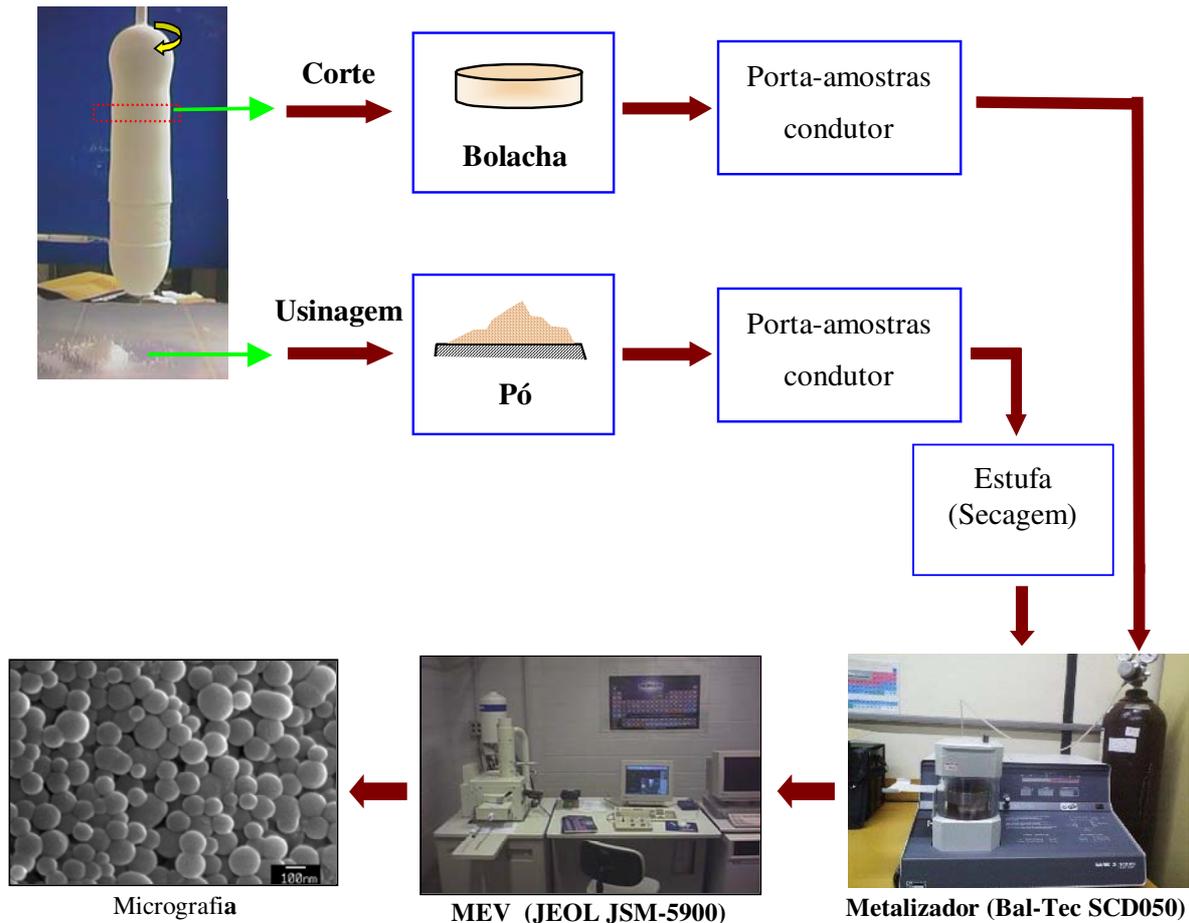


(b)

**Figura 3-18.** Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL modelo JLM 5900. (a) Vista geral, (b) Câmara aberta com porta suporte de amostra a vista.

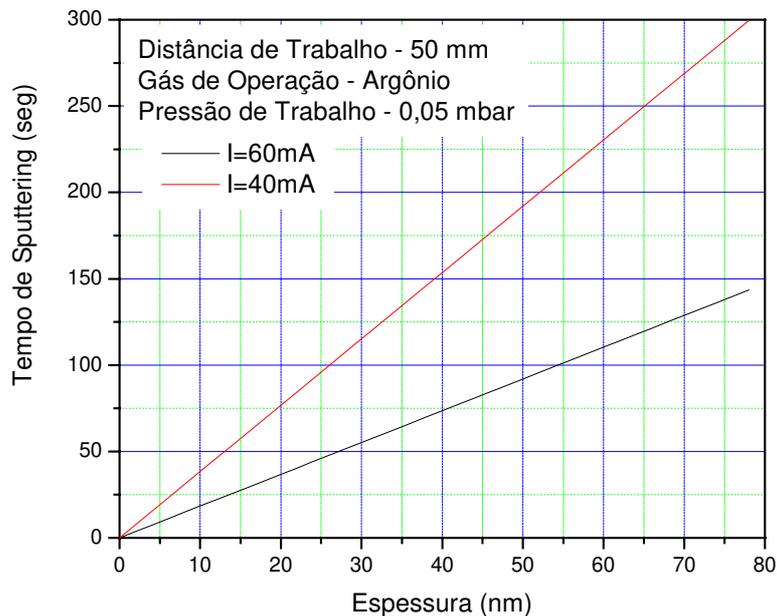
Os dois tipos de amostras para observação no MEV foram: (i) amostra da secção ortogonal ao eixo da preforma (“bolacha”), e (ii) amostra em pó “usinada”. Na técnica de corte, a preforma é seccionada em fatias, que são coladas sobre o porta-amostra através de uma fita dupla face de

carbono (material condutor) e metalizadas com ouro (Bal-Tec SCD 050). Na técnica de “usinagem”, a preforma é transformada em pó, que é diluído em acetona e colocado sobre o porta-amostra. O porta-amostra, juntamente com a amostra em pó é colocado na estufa (~100 °C) por aproximadamente 2 horas para se retirar toda a sua umidade. Após a secagem é submetido a metalização (Bal-Tec SCD 050) e levado ao MEV, ( Figura 3-19).



**Figura 3-19.** Esquema do procedimento experimental para observação por MEV.

O tempo de metalização para a amostra “bolacha” e pó foi de aproximadamente 250 seg, com uma corrente de 40 mA. A Figura 3-20 mostra o gráfico que relaciona o tempo de “sputtering” em função da espessura do filme de ouro. Para formar um filme de ouro com uma espessura de 65 nm é necessário um tempo de metalização de aproximadamente de 250 segundos usando uma corrente de 40 mA (gráfico da figura 3-17).



**Figura 3-20.** Diagrama de tempo de “sputtering” para ouro.

### 3.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

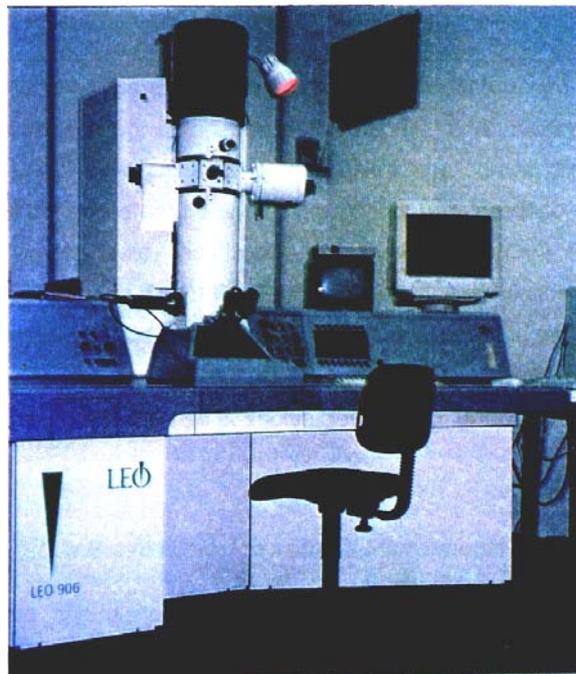
Para o estudo da morfologia da preforma porosa “soot”, foi usado também o microscópio eletrônico de transmissão (MET), que fornece imagens com melhor resolução de que o MEV.

No Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), 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, limitando assim apenas o uso de amostras com espessuras bem finas, uma vez que a imagem é formada pelos elétrons incidentes que atravessam a amostra.

O MET consiste 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 até 200 kV, apesar de hoje existirem aparelhos operando com uma tensão de até 1.000 kV. A energia de aceleração dos elétrons utilizada no MET é muitas vezes superior ao do MEV, o que torna sua resolução muito superior.

A amostra em pó da preforma porosa foi recolhida em uma tela circular confeccionada em níquel, com diâmetro de 3,0 mm e granulometria de 200 “mesh”, através de um dispositivo para coleta de amostra localizada, como descrito no Item 3.2.3. A amostra foi coberta com uma fina camada de carbono (Bal-Tec MED 020) para ser observado no MET. O microscópio utilizado foi o LEO-906, instalado no LME-IB-UMICAMP (Figura 3-21), usando uma tensão de aceleração de 100 kV. As micrografias obtidas em filme fotográfico foram transformadas e registradas em formato digital para facilitar posterior análise via software.

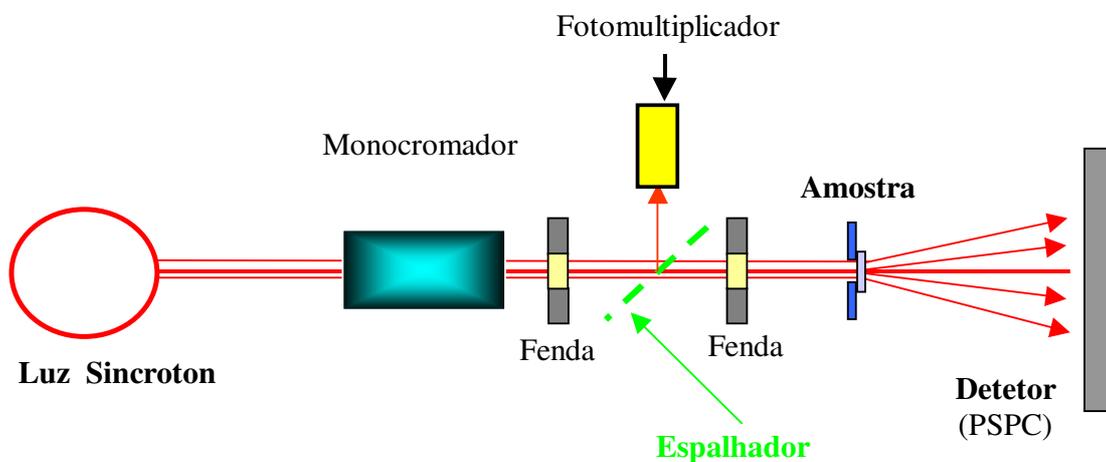


**Figura 3-21.** Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo LEO-906, do Instituto de Biologia, UNICAMP.

### 3.6.3 Espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS)

As medidas de espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – linha SAS para análise da distribuição do tamanho de partículas do “soot”. Essa linha opera na faixa de raios-X com energia de 6 a 12 keV (1–2 Å), utilizando um monocromador de cristal de silício (111) cortado assimetricamente (com ângulo assimétrico de 11 graus), e com curva elástica, tendo uma resolução de energia  $(\Delta E/E)=2 \times 10^{-4}$  em 7,7 keV. O detector de raios-X PSPC (“Position Sensitive Proportional Counter”), com 2048 canais é sensível à posição unidirecional, Kellermann (1997).

A Figura 3-22 ilustra o diagrama esquemático da linha de SAS no LNLS. Nessa linha, a luz síncrotron passa por um monocromador que seleciona um feixe de raios-X com energia de 7,72 keV e comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,608 Å. A intensidade do feixe incidente ( $I_0$ ) é monitorada antes de chegar na amostra. Os raios-X espalhado é detectado por um detector sensível à posição unidirecional (PSPC). Nos experimentos realizados, a distância utilizada entre a amostra e o detector foi de 1540 mm.



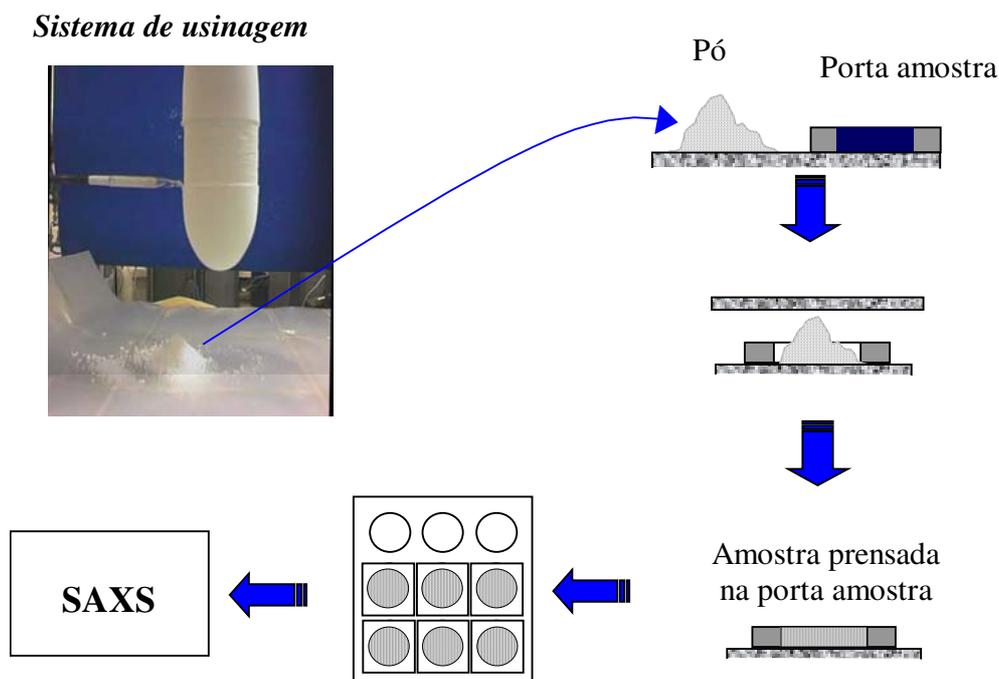
**Figura 3-22.** Diagrama esquemático do experimento de SAXS no LNLS.

Após as medidas experimentais a intensidade do feixe é corrigida através da seguinte relação:

$$I_{\text{corrigida}} = \frac{\frac{I_{\text{amostra}} \cdot At_{\text{amostra}}}{N I_{0\text{amostra}}} - \frac{I_{\text{parasita}} \cdot At_{\text{parasita}}}{N I_{0\text{parasita}}}}{\text{homogeneidade}}, \quad (3-22)$$

onde  $At_{\text{amostra}}$  é a atenuação da amostra,  $At_{\text{parasita}}$  é a atenuação parasita,  $I_{\text{amostra}}$  é a intensidade do feixe de espalhamento medido (experimental),  $I_{0\text{amostra}}$  é a medida do feixe incidente transmitido,  $I_{0\text{parasita}}$  é a intensidade do feixe incidente na amostra, e *homogeneidade* é a intensidade da curva característica da resposta do detector. Esta curva é determinada através de uma fonte de radiação ( $\text{Fe}_{55}$ ) de emissão homogênea e de feixes paralelos.

Uma vez que a intensidade  $NI_0$  decai com o tempo, essa intensidade é integrada durante todo o tempo de aquisição da curva, sendo que a curva obtida é automaticamente normalizada.



**Figura 3-23.** Procedimento de preparação de amostra para medidas no SAXS.

A Figura 3-23 mostra o procedimento e preparação de amostras para as medidas de SAXS, onde as amostras em pó da preforma porosa foram obtidas através da “usinagem” (item 3.2.1), e colocadas no porta amostra e compactadas sob uma pressão pré-estabelecida e devidamente calibrada.

### 3.6.4 Espectrometria de fluorescência de raios-X

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi empregada para a análise química quantitativa das amostras de sílica-germânia da preforma porosa. Foi utilizado o equipamento de fluorescência de raios-X modelo RIX-3100 da Rigaku Corporation (Figura 3-24) instalado na FEM-UNICAMP.

As amostras (“bolachas”) analisadas foram obtidas da preforma porosa por corte, e posteriormente, lixadas (lixa # 600) para se obter uma superfície plana e livre de ranhuras, sendo devidamente tratadas e levadas ao espectrômetro de fluorescência de raios-X para serem analisadas.

Para a determinação da concentração de germânio nas amostras foi utilizada uma curva de calibração, obtida de uma amostra padrão preparada com óxido de germânio (IV), grau eletrônico (FW.104,59 and d6,239) da Aldrich Company, Inc. REF 19,947-8[1310-53-8], lot. No. BF0329TZ, e sílica vítrea produzida pelo processo VAD. O espectrômetro RIX-3100 utiliza um tubo de Ródio à 50KV e 70mA, analisando o espectro Ge-Kalpha do germânio, com pico na posição 36,310 graus. Utilizou-se o cristal analisador LiF (111), com detector SC (scintillation counter), com passo de 0,02 segundos e tempo de contagem de 0,4 segundos por passo, obtendo-se resultados com desvios menores que 0,5% em relação aos padrões, Gusken (2001).



**Figura 3-24.** Equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X.

### 3.6.5 Difração de raios-X

Para se determinar a cristalinidade do  $\text{GeO}_2$  da preforma porosa foi usado o equipamento de difração de raios-X DMAX 220, da Rigaku International Corporation, instalado no LIQC-FEM-UNICAMP (Figura 3-25). A radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) foi usada com filtro de Níquel (Ni). A potência utilizada do tubo no ensaio foi de 40 kV e 20mA. As amostras em pó da preforma porosa foram obtidas através da técnica de “usinagem” (item 3.2.1). A partir do diagrama  $\theta$ - $2\theta$ , é possível identificar a fase cristalina de  $\text{GeO}_2$  utilizando-se a base de dados JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) através do método de Hanawalt, Cullity (1967). Para cada medida fez-se uma varredura em  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com passo  $\Delta\theta = 0,1^\circ$ , e com tempo de 3 segundos por passo.



**Figura 3-25. Equipamento de difração de raios-X (DMAX 220).**

## **Capítulo 4**

### **Resultados e Discussões**

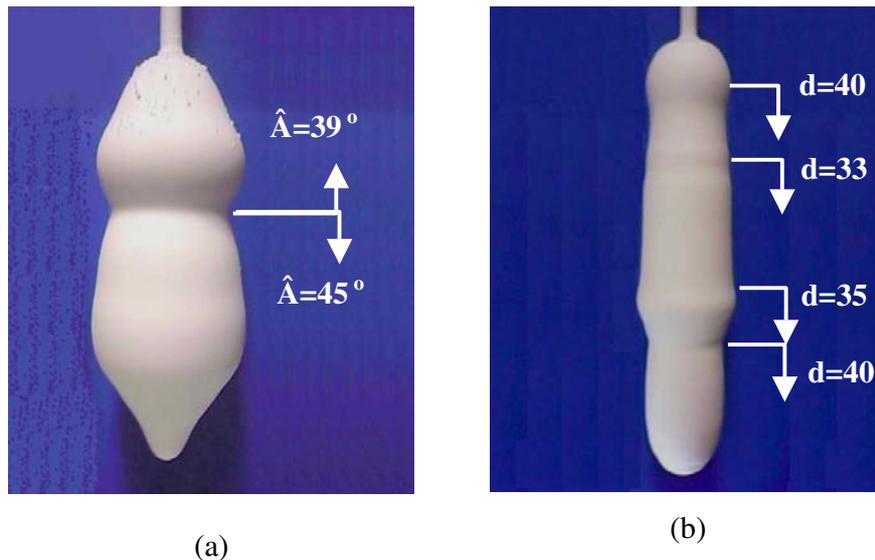
#### **4.1 Características geométricas e densidade da preforma porosa em função dos parâmetros de processamento VAD**

Neste estudo foram analisados os efeitos dos diversos parâmetros de deposição nas características geométricas da preforma porosa VAD, tais como, diâmetro da preforma, perfil da superfície de deposição, e também da densidade da preforma. Foram utilizados maçaricos de 4 vias e de 5 vias.

##### **4.1.1 Efeito do ângulo e distância alvo-maçarico no diâmetro e na uniformidade da preforma porosa**

A uniformidade do diâmetro ao longo da preforma porosa é muito importante pois afeta na uniformidade do diâmetro da fibra ótica. Para observar a influência dos parâmetros de deposição na uniformidade da preforma porosa foram alterados os parâmetros ângulo e a distância alvo-maçarico para observar a variação do diâmetro da preforma, com a finalidade de encontrar a combinação ideal desses parâmetros. Durante a deposição da preforma porosa, variou-se o ângulo alvo-maçarico de  $39^\circ$  para  $45^\circ$ , mantendo-se constantes os demais parâmetros. Observou-se uma significativa variação no diâmetro da preforma, conforme mostra a Figura 4-1a. Uma súbita variação no diâmetro também pode ser observada quando se altera a distância alvo-maçarico (figura 4-1b). Durante a deposição, diversas distâncias alvo-maçarico foram testadas, 40, 33, 35 e

40 mm, onde, para cada variação na distância, observou-se uma variação visível no diâmetro da preforma (Figura 4-1b). Quando a distância alvo-maçarico foi posicionada de volta à posição inicial de 40mm, o diâmetro da preforma também retornou a mesma dimensão. Um dos fatores predominantes que ocasiona esta variação é o efeito da temperatura da superfície de deposição devido à mudança no eixo do maçarico.



**Figura 4-1.** (a) Efeito da variação do ângulo entre o alvo-maçarico. (b) Efeito da variação da distância alvo-maçarico.

Uma vez que a deposição da preforma porosa é feita axialmente, uma das grandes dificuldades no processo VAD é manter a distância alvo-maçarico constante, o que é feito controlando-se a velocidade do mecanismo de ascensão da preforma. Essa velocidade deve ser continuamente ajustada durante a deposição conforme a taxa de deposição do material. Para o controle do posicionamento da preforma, uma posição de referência foi adotada e monitorada via computador (item 3.4.1). O controle a partir da posição de referência permite manter a distância alvo-maçarico constante, o que permite obter preformas de alta uniformidade no diâmetro (Figura 4-2). Por outro lado, caso ocorram instabilidades na deposição da preforma, isto irá refletir em algum tipo de variação na sua propriedade estrutural.



**Figura 4-2.** Preforma porosa com diâmetro uniforme.

#### 4.1.2 Relação do perfil da superfície de deposição da preforma porosa com a eficiência

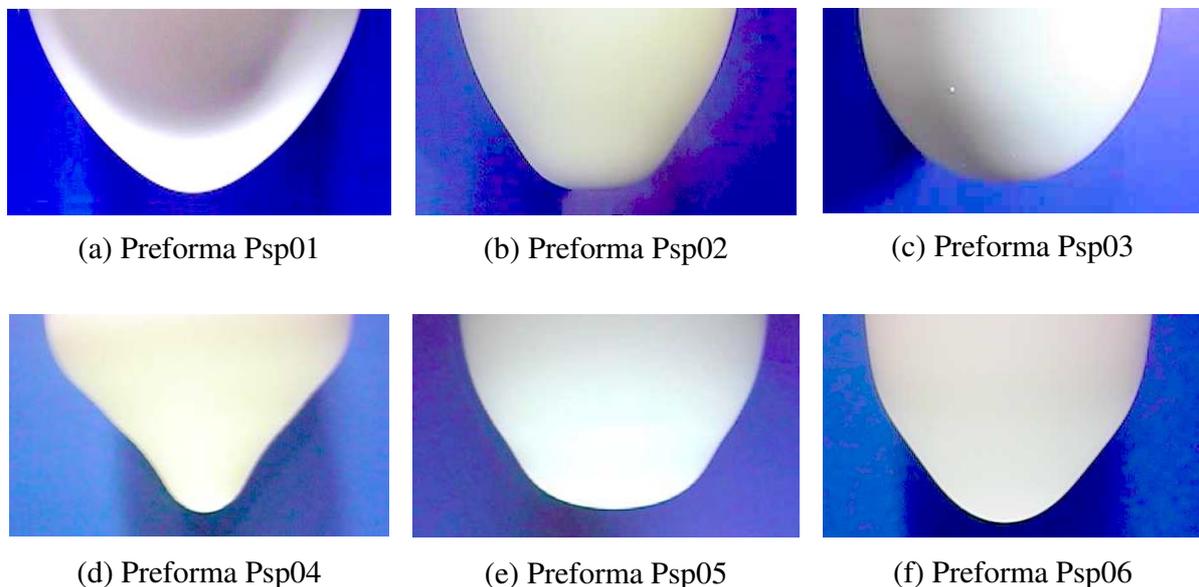
Foram preparados dois conjuntos de preformas porosas com maçarico de 4 vias e 5 vias, respectivamente, variando-se somente a razão da mistura de gases  $H_2/O_2$  (Tabela 4-1). No maçarico de 5 vias foram mantidos constantes a distância alvo–maçarico em 35 mm e o ângulo em  $45^\circ$ . No maçarico de 4 vias foram mantidos constantes a distância alvo–maçarico em 35 mm e o ângulo em  $50^\circ$  para relacionar a eficiência da deposição com o perfil da superfície de deposição.

**Tabela 4-1** Amostras de preformas porosas com diferentes razões  $H_2/O_2$ .

Amostras	Maçarico de 4 vias			Maçarico de 5 vias		
	Psp01	Psp02	Psp03	Psp04	Psp05	Psp06
$H_2/O_2$	2,0	1,5	1,0	2,0	1,5	0,7
Eficiência (%)	79,5	82,7	73,2	65,9	82,6	75,5

Observa-se que o perfil da superfície de deposição das preformas porosas varia com a razão  $H_2/O_2$ , e também com as diferentes configurações do maçarico. A figura 4-2 ilustra os perfis de deposição das preformas porosas das amostras da Tabela 4-1: a preforma Psp01 mostra um perfil

parabólico com leve estreitamento na ponta, já a Psp02, o perfil tem um achatamento na ponta e a Psp03 tem um perfil mais arredondado, estes foram produzidas com maçarico de 4 vias com razão  $H_2/O_2$  de 1,0, 1,5 e 2,0, respectivamente. Já as preforma produzidas com maçarico de 5 vias com  $H_2/O_2$  de 2,0, 2,5 e 0,7, os perfis da superfície de deposição são semelhantes ao de 4 vias, mas na Psp4 tem um perfil mais afunilado, a Psp05 mostra um perfil mais achatado e a Psp06 um perfil mais estreito do que o perfil de Psp03. Analisando-se os resultados, observou-se que para os dois tipos de maçarico, a razão  $H_2/O_2$  igual a 1,5 apresenta melhor eficiência de deposição (82,7 % para maçarico de 4 vias e 82,6% para maçarico de 5 vias). Os perfis da superfície de deposição das preformas correspondentes à razão  $H_2/O_2$  igual a 1,5 para os dois tipos de maçarico são semelhantes, o que indica que a geometria dos perfis está relacionada à eficiência de deposição. A eficiência de deposição aumenta quando se tem um aumento da superfície orientada ortogonalmente ao fluxo das partículas, Tsai (1996). Assim, se o objetivo for a obtenção de uma preforma de sílica pura, onde não existe a preocupação com a dopagem, é possível obter rendimentos superiores a 90% ajustando-se adequadamente a posição alvo/maçarico e a temperatura da chama e da superfície de deposição.

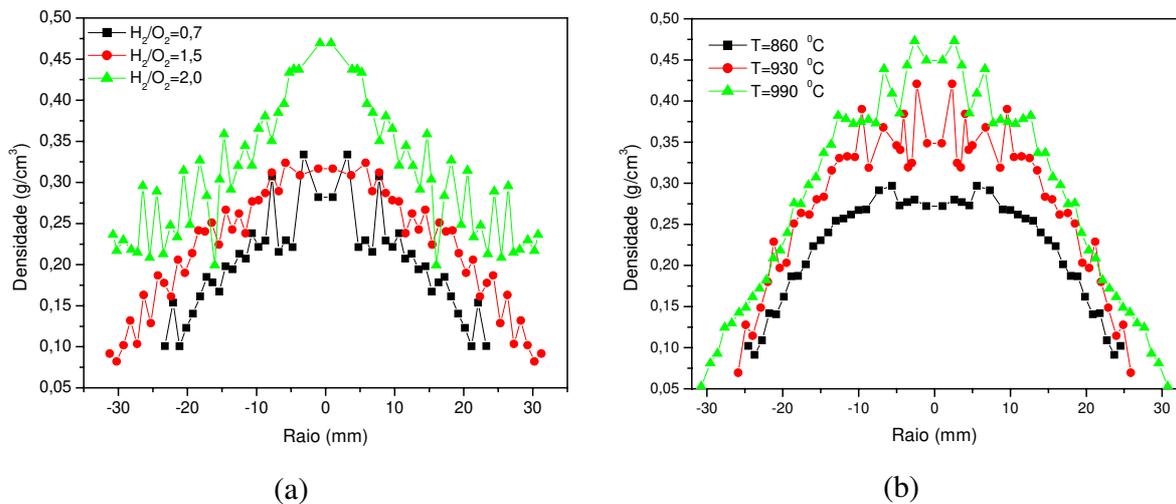


**Figura 4-3.** Perfis da superfície de deposição da preforma porosa com diferentes razões  $H_2/O_2$ : (a), (b) e (c) com maçarico de 4 vias; (d), (e) e (f) com maçarico de 5 vias.

### 4.1.3 Efeito da razão $H_2/O_2$ e da temperatura na densidade da preforma porosa

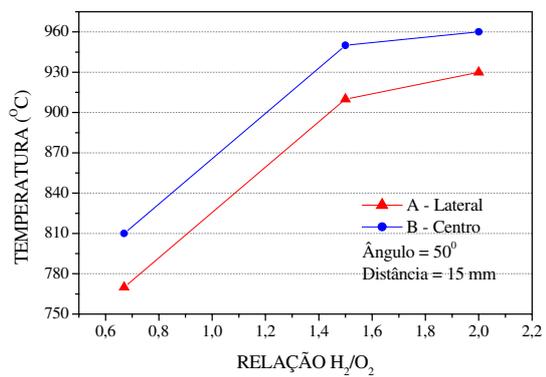
Para estudar o efeito da razão  $H_2/O_2$  e da temperatura na densidade foram preparados 2 conjuntos de preformas: (i) 3 preformas variando-se a razão  $H_2/O_2$  de 0,7, 1,5 e 2,0, (ii) 3 preformas com a temperatura média da superfície de deposição variando de 860, 930 e 990°C. Para se obter o valor da densidade do material foi recolhido o pó usinado, e sua massa medida numa balança analítica com precisão de  $\pm 0,0001$  g. Foi calculado o volume de uma casca cilíndrica com 50 mm de altura e 1 mm de espessura, sendo a densidade calculada pela relação massa volume. Este procedimento foi efetuado até o centro da preforma na direção radial, obtendo-se assim o perfil da densidade radial da preforma.

Variando-se a razão  $H_2/O_2$ , foi observado que a densidade aumenta até atingir a mistura estequiométrica ( $H_2/O_2 = 2$ ), conforme mostra o gráfico da Figura 4-4a. Variando-se a temperatura do material, foi observado que a densidade aumenta com a temperatura, como mostra a Figura 4-4b. Observou-se também que a densidade é maior no centro da preforma, o que corresponde também com o perfil da temperatura, que é maior no centro, devido à posição do maçarico. A temperatura influencia na forma de agregação e compactação da preforma porosa, pois o aumento da temperatura propicia o colapsamento das bolhas e a densificação do material.

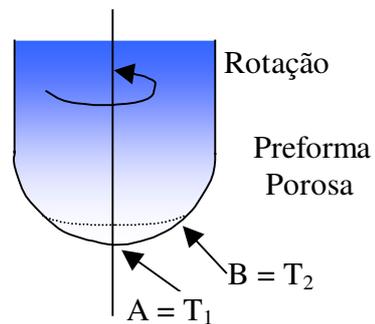


**Figura 4-4.** (a) Valores de densidade da preforma porosa em função da direção radial para diferentes razões  $H_2/O_2$ . (b) Valores de densidade em função do raio da preforma porosa com diferentes temperaturas da superfície de deposição.

No gráfico da Figura 4-5a pode-se observar um aumento na temperatura da superfície de deposição da preforma porosa à medida que a razão  $H_2/O_2$  aumenta. Pode-se notar também que as duas curvas têm o mesmo comportamento. A curva A representa a temperatura no centro da preforma e a curva B num ponto fora do foco do maçarico, conforme mostra a Figura 4-5b. Isto indica que a razão da mistura entre  $H_2$  e  $O_2$  influencia diretamente na temperatura da superfície de deposição, alterando a densidade da preforma porosa.



(a)



(b)

**Figura 4-5.** (a) Variação da temperatura em função da razão entre H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. (b) Posição em que foi medida a temperatura com pirômetro óptico.

## 4.2 Estudo da influência dos parâmetros de deposição VAD na distribuição e tamanho da densidade de flutuação da preforma porosa VAD

Foram preparadas várias amostras de preforma para estudar a influência dos parâmetros de deposição como por exemplo: a distância alvo-maçarico e razão  $H_2/O_2$  com a flutuação da densidade eletrônica e o tamanho da flutuação de densidade através da técnica de espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS).

### 4.2.1 Influência da razão $H_2/O_2$ em preforma porosa pura

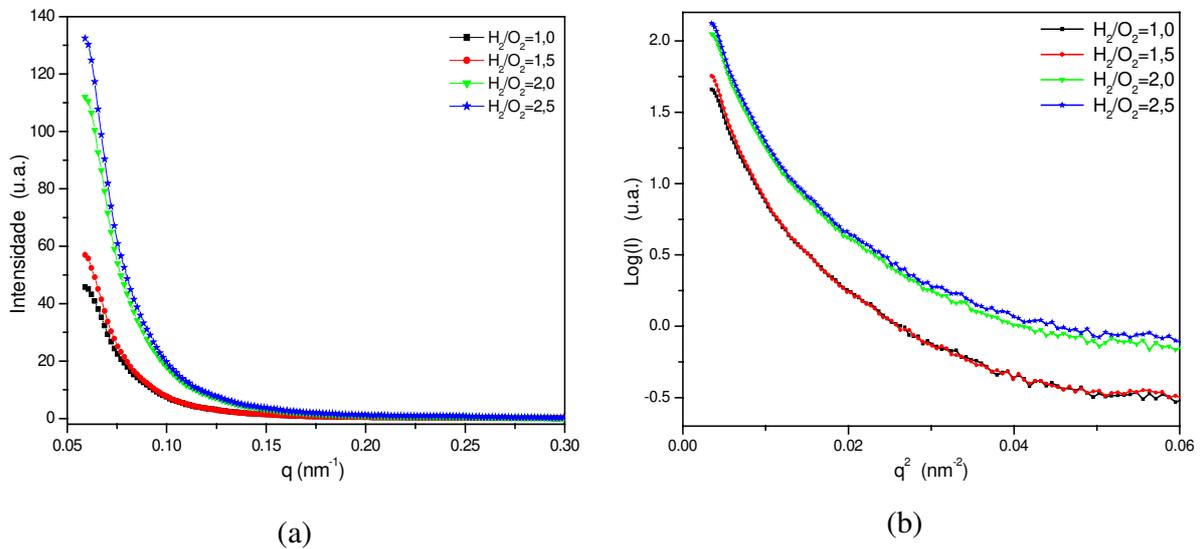
As preformas foram preparadas variando-se a razão  $H_2/O_2$  da chama, de acordo com as condições da Tabela 4-2. A distância alvo-maçarico foi mantida constante em 40 mm e o ângulo em  $50^\circ$ .

**Tabela 4-2.** Condições de deposição de preformas para diferentes razões entre  $H_2$  e  $O_2$ .

Amostra	$H_2$ (sccm)	$O_2$ (sccm)	$H_2/O_2$
Psp15	6000	6000	1.00
Psp16	6000	4000	1.50
Psp17	6000	3000	2.00
Psp18	6000	2400	2.50

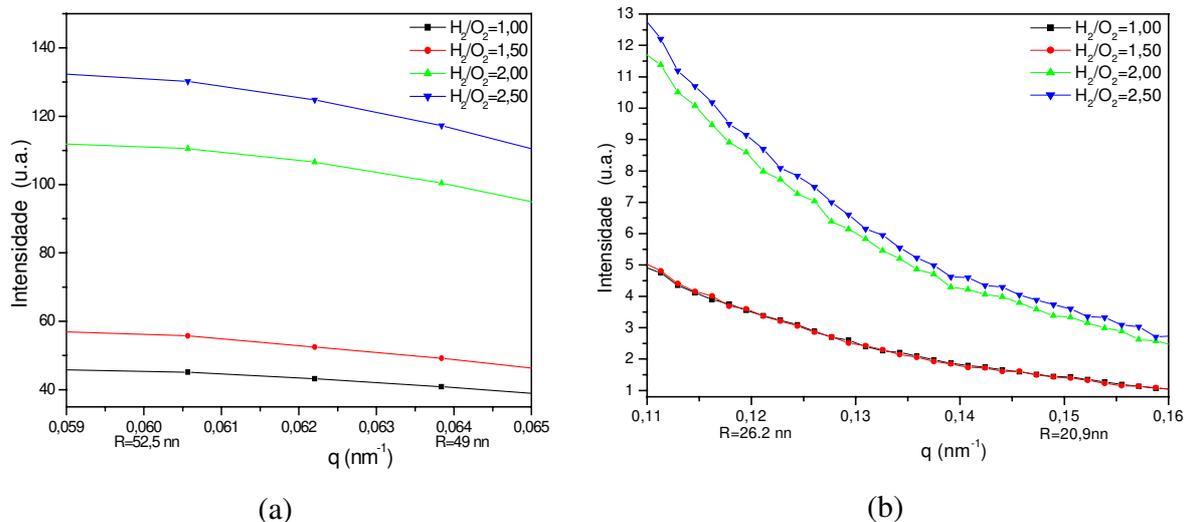
As curvas de SAXS das preformas Psp15, 16, 17, e 18 revelam um aumento considerável da intensidade de espalhamento com o aumento da razão  $H_2/O_2$ , como mostra a Figura 4-6a. O aumento da intensidade de espalhamento neste caso pode estar associado com o aumento do número de centros de espalhamento, devido a condição redutora (excesso de  $H_2$  na chama), que favorece a reação de hidrólise, formando partículas de  $SiO_2$  com centros deficientes de oxigênio ou variações na distância de ligação Si-O, Gusken (2002). Aplicando-se a técnica de Guinier nos dados de SAXS, observou-se uma não linearidade para as curvas com diferentes razões  $H_2/O_2$  (Figura 4-6b), indicando que flutuações da densidade da preforma porosa fabricada pelo método

VAD que estão diretamente relacionadas com as nanopartículas de sílica, formando um sistema polidisperso.



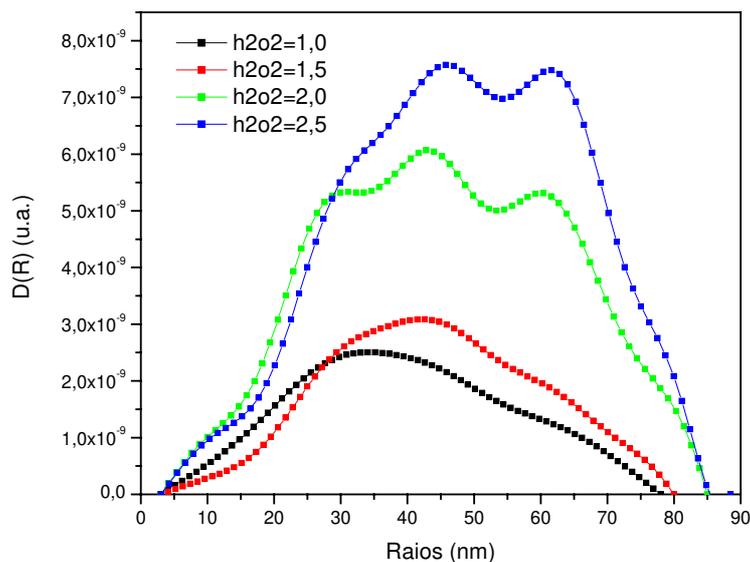
**Figura 4-6.** (a) Curvas de SAXS da preforma porosa, com a intensidade em função da razão entre  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  da chama do maçarico. (b) Gráfico de Guinier para diferentes razões  $\text{H}_2/\text{O}_2$ .

As duas regiões das curvas de SAXS compreendidas entre  $0,059 < q < 0,065$  e  $0,11 < q < 0,16$ , correspondem ao tamanho da flutuação da densidade de 49 a 52 nm e 21 a 26 nm, respectivamente. Para a primeira região, observou-se uma variação na intensidade para diferentes razões de  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , como mostra a Figura 4-7a. Entretanto, na segunda região não se observou uma variação visível na intensidade de espalhamento entre a razão  $\text{H}_2/\text{O}_2$  igual a 2,5 e 2,0 e para a razão  $\text{H}_2/\text{O}_2$  igual a 1,0 e 1,5, como representado na Figura 4-7b.



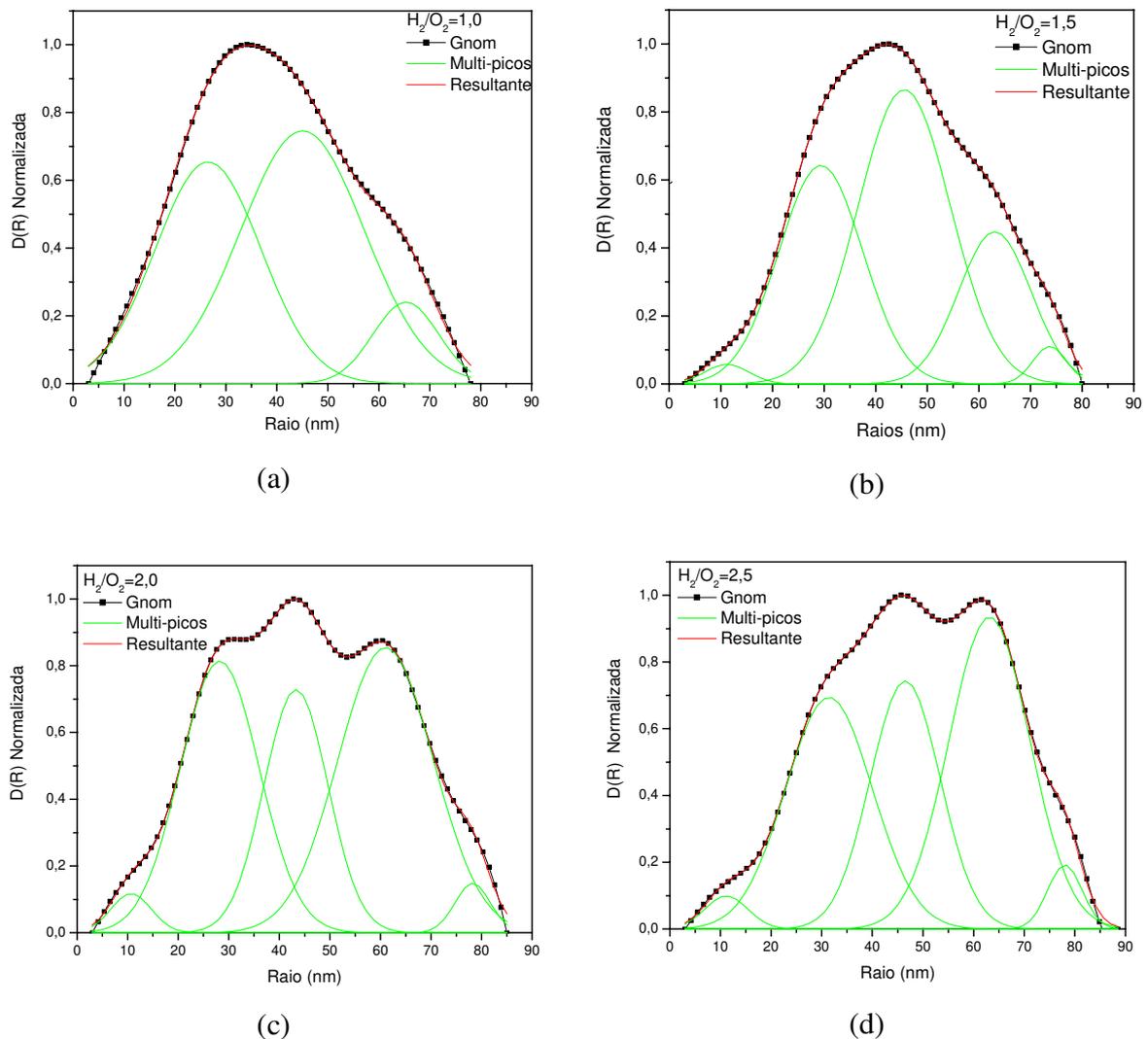
**Figura 4-7.** Curvas de SAXS, (a) na região para maiores valores de  $q$  ( $53 \text{ nm} > R > 48 \text{ nm}$ ), (b) na região para menores valores de  $q$  ( $29 \text{ nm} > R > 19 \text{ nm}$ ).

Aplicando-se o método de GNOM nos dados de SAXS, observou-se uma variação marcante de intensidade na distribuição do tamanho da flutuação de densidade da preforma porosa, (Figura 4-8). Para facilitar a análise deste resultado, as curvas foram normalizadas, de acordo com a representação dos gráficos da Figura 4-9. Aplicando-se o ajuste Gaussiano de pico-múltiplo, observou-se a natureza da distribuição polimodal dos tamanhos das flutuações da densidade em sílica VAD. A menor dispersão com uma distribuição uniforme foi observada na preforma com  $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1,5$ , e que corresponde também à intensidade de SAXS mais fraca. Por conseguinte, o resultado pode ser relacionado com a menor heterogeneidade, isto é, diminuição nas flutuações de densidade eletrônica no material, que está relacionada neste caso com a distribuição mais homogênea das nanopartículas do “soot”.



**Figura 4-8.** Distribuição do tamanho de partículas para diferentes razões entre  $H_2$  e  $O_2$ .

A distribuição do menor tamanho médio do pico modal centrado em aproximadamente 10 nm nas curvas da distribuição de tamanho de partículas (flutuação da densidade), pode ser relacionada com a ocorrência das partículas primárias inclusas nos agregados (referir-se à Figura 4-9 (b), (c), e (d)). Para a razão  $H_2/O_2=1,0$  o pico referente a 10 nm é pouco perceptível conforme (Figura 4-9a). Observou-se que, a medida que a razão  $H_2/O_2$  aumenta de 1,5 para 2,5, há um aumento no tamanho médio da flutuação da densidade de 43,5 nm para 49,5 nm. Este aumento é atribuído ao aumento na temperatura da chama, que mesmo após a deposição dos agregados na superfície de deposição, devido a alta temperatura desta superfície, a viscosidade ainda é suficientemente baixa para que ocorra a coalescência das partículas, contribuindo assim para o tamanho médio da flutuação da densidade.



**Figura 4-9.** Evolução da distribuição do tamanho da densidade de flutuações usando o método GNOM. (a)  $H_2/O_2=1,0$  (b)  $H_2/O_2=1,5$  (c)  $H_2/O_2=2,0$  (d)  $H_2/O_2=2,5$ .

Os valores de  $R_{\text{médio}}$ , desvio padrão (DP) e dispersão ( $\alpha$ ), com diferentes razões de  $H_2/O_2$  calculados através da curva de distribuição do tamanho da flutuação da densidade, são listados na **Tabela 4-3**. Segundo o critério de Fuch, se a dispersão ( $\alpha$ ), definida por  $\alpha = D.P./d_{\text{médio}}$ , for menor do que 0,2, a distribuição é considerada monodispersa, Lee (2000). As dispersões das curvas referentes a razão  $H_2/O_2$  1,5 e 2,5 são iguais e são menores do que a razão 1,0 e 3,0, indicando uma distribuição mais homogênea, mas comparando as duas curvas da distribuição do tamanho, observa-se que a curva referente a razão  $H_2/O_2=1,5$ , é mais homogênea do que a curva referente a

razão  $H_2/O_2=2,5$ , indicando menor flutuação da densidade eletrônica na preforma com razão  $H_2/O_2=1,5$ .

**Tabela 4-3.** Tamanho médio das flutuações de densidade, desvio padrão e dispersão, em função da razão  $H_2/O_2$ .

Razão $H_2/O_2$	$R_{\text{médio}}$ (nm)	DP (nm)	$\alpha = DP/ R_{\text{médio}}$
1,00	39,0	21,0	0,53
1,50	43,0	21,5	0,50
2,00	45,5	36,2	0,79
2,50	49,0	24,5	0,50

#### 4.2.2 Estudo da razão $H_2/O_2$ em preforma porosa dopada com germânia

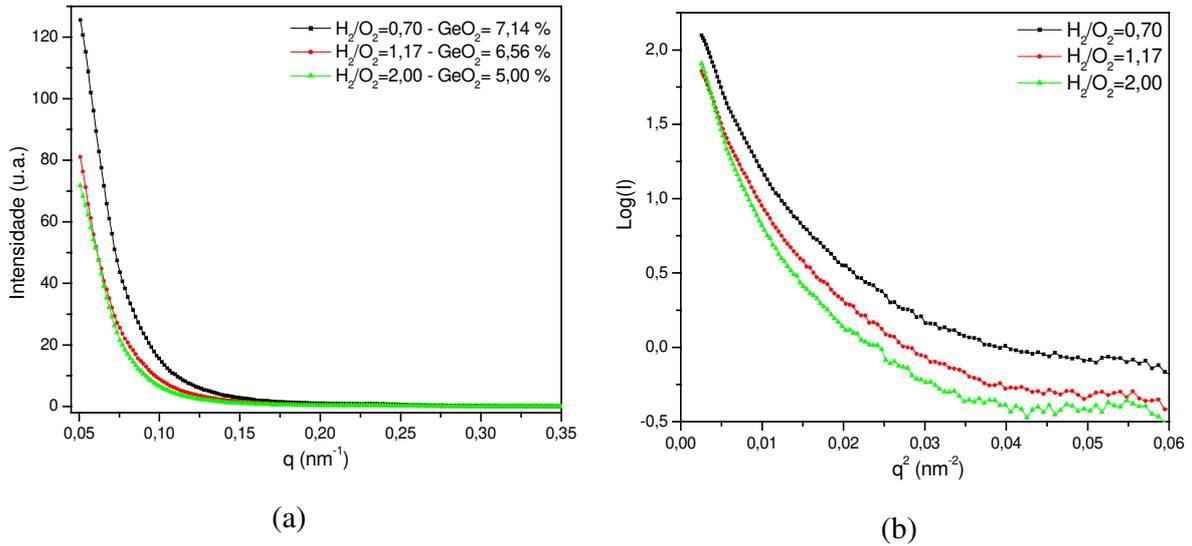
Foram preparadas amostras de preforma porosa de  $SiO_2-GeO_2$  variando a razão  $H_2/O_2$  de 0,70; 1,17 e 2,00, mantendo-se constantes a temperatura do processo, o ângulo, e a distância alvo-maçarico, como mostra a Tabela 4-4.

**Tabela 4-4.** Condições de deposição das amostras medidas no SAXS.

Amostra	Ppd10	Ppd11	Ppd12
razão $H_2/O_2$	0,70	1,17	2,00
$GeO_2$ (% em peso)	7,1	6,5	5,0

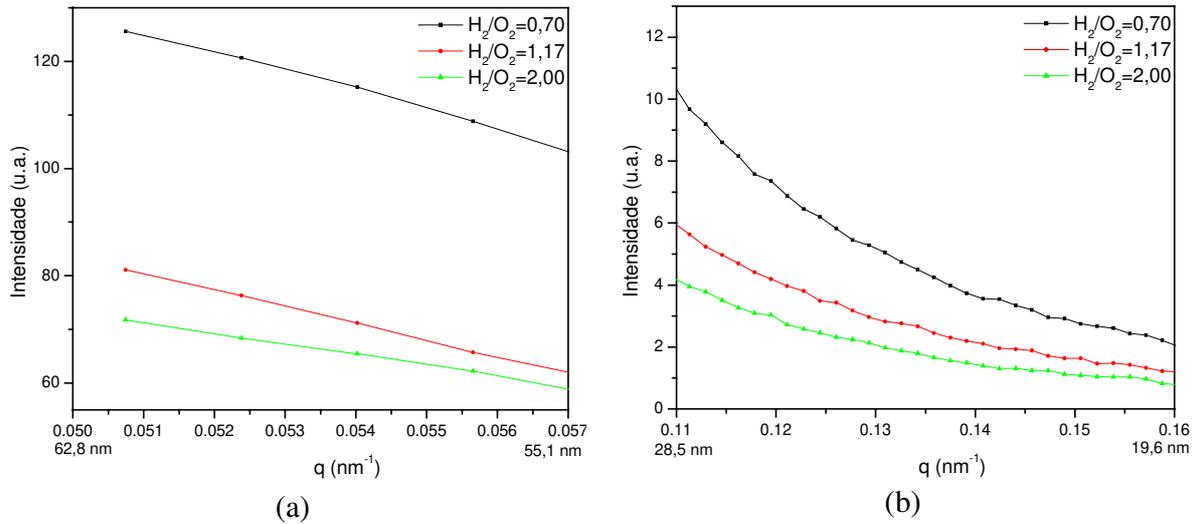
Através da curva de SAXS observou-se que a intensidade de espalhamento no caso de preformas de sílica-germânia, diminui quando a razão  $H_2/O_2$  aumenta (Figura 4-10a). Para a preforma dopada a intensidade de espalhamento na curva de SAXS é aumentada devido a influência da flutuação de densidade e da flutuação de concentração, Sakaguchi (1996). A flutuação de concentração é diretamente proporcional à concentração do dopante. Quanto mais redutora for a chama, menor a taxa de deposição de  $GeO_2$  na preforma porosa, Cuevas (2000). Este resultado indica também que a redução na concentração de  $GeO_2$  produz menor quantidade de centros espalhadores na preforma devido à diminuição da flutuação da concentração, Golubkov (1999). Aplicando-se a teoria de Guinier nos dados experimentais de SAXS, observou-

se a não linearidade nas curvas (Figura 4-10b), indicando que flutuações da densidade da preforma porosa fabricada pelo método VAD forma um sistema polidisperso.



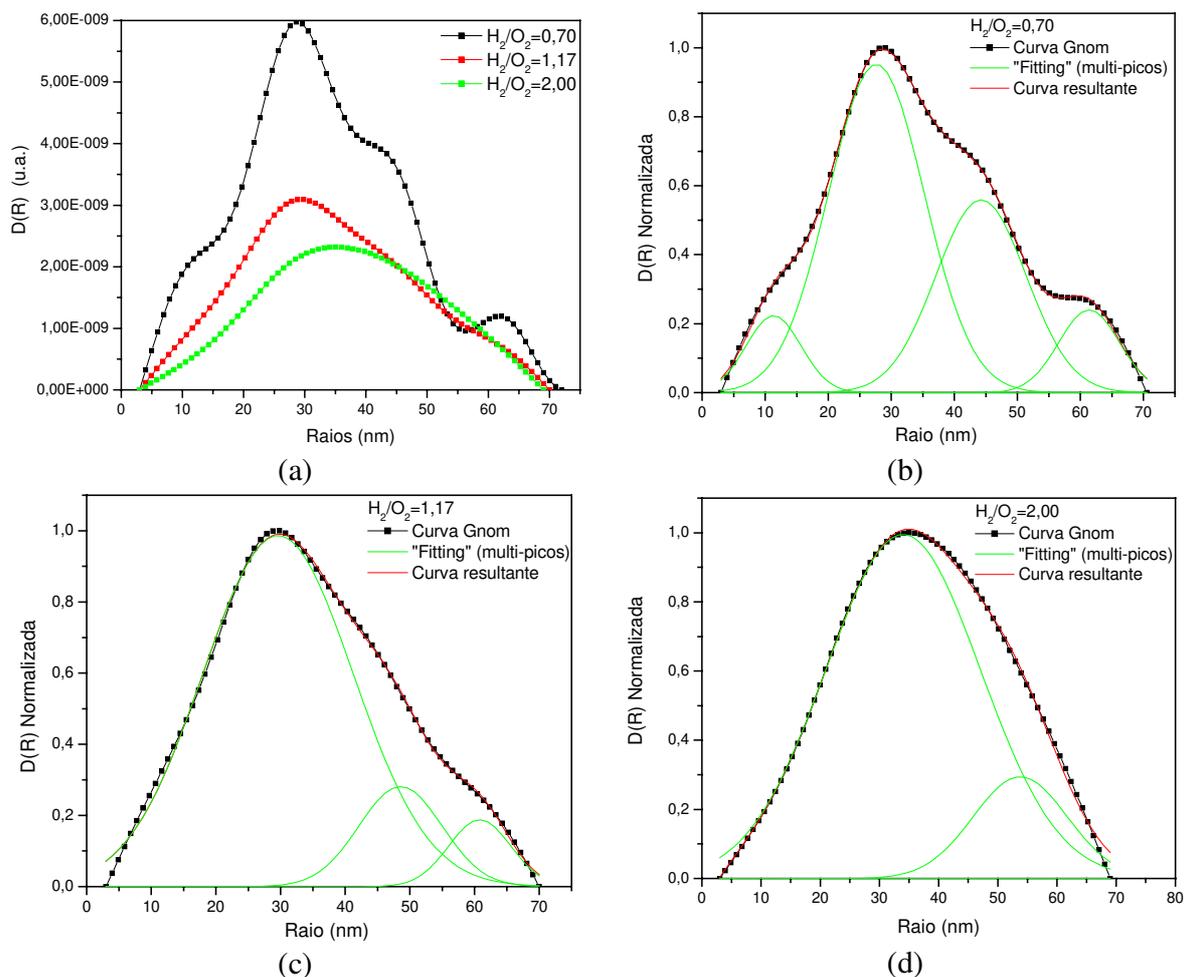
**Figura 4-10.** (a) Curva de SAXS da preforma porosa de  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  para diferentes valores da razão  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . (b) Gráfico de Guinier.

As duas regiões das curvas de SAXS entre  $0,050 < q < 0,057$  e  $0,11 < q < 0,16$ , correspondem ao tamanho da flutuação da densidade de 63 a 55 nm e 28 a 20 nm, respectivamente. Na primeira região, observa-se para a razão  $\text{H}_2/\text{O}_2=0,70$  uma intensidade de espalhamento bem maior em relação as outras razões  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , e para a razão  $\text{H}_2/\text{O}_2=1,17$  e  $\text{H}_2/\text{O}_2=2,00$ , as intensidades de espalhamento são próximos (Figura 4-11a). Na segunda região observa-se também o mesmo comportamento da curva de SAXS da primeira região (Figura 4-11b).



**Figura 4-11.** Curva da intensidade de espalhamento de SAXS: (a) a região para maiores valores de  $q$  ( $62 \text{ nm} > R > 55 \text{ nm}$ ), (b) a região para menores valores de  $q$  ( $29 \text{ nm} > R > 19 \text{ nm}$ ).

Aplicando-se o ajuste Gaussiano de pico-múltiplo, podemos visualizar a natureza da distribuição polimodal das flutuações de densidade da sílica-germânia. A menor dispersão com distribuição uniforme pertence a preforma com  $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2,0$ , o que corresponde também à intensidade de SAXS mais fraca. Por conseguinte, o resultado pode ser relacionado com uma maior homogeneidade em relação as outras preformas, e conseqüentemente, com a diminuição na flutuação da densidade eletrônica no material. O pico modal de menor tamanho médio está centrado em aproximadamente  $10 \text{ nm}$ , como mostra a Figura 4-12b, relacionado com as partículas primárias da preforma que estão inclusas nos agregados. Porém, nas curvas da distribuição do tamanho da flutuação da densidade para  $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1,17$  e  $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2,0$  não foi observado o pico modal referente a  $10 \text{ nm}$ , o que indica uma melhor distribuição nos tamanhos da flutuação da densidade. Esta melhora pode ser devido a chama redutora, que diminui a taxa de deposição do  $\text{GeO}_2$ , alterando a flutuação de concentração e tornando o material mais homogêneo.



**Figura 4-12.** Evolução da distribuição dos tamanhos de flutuações das densidades usando o método GNOM. (a)  $H_2/O_2$  entre 0,7 a 2,00 (b)  $H_2/O_2=0,70$  (c)  $H_2/O_2=1,17$  (d)  $H_2/O_2=2,0$ .

### 4.2.3 Efeito da concentração de $GeO_2$ cristalino

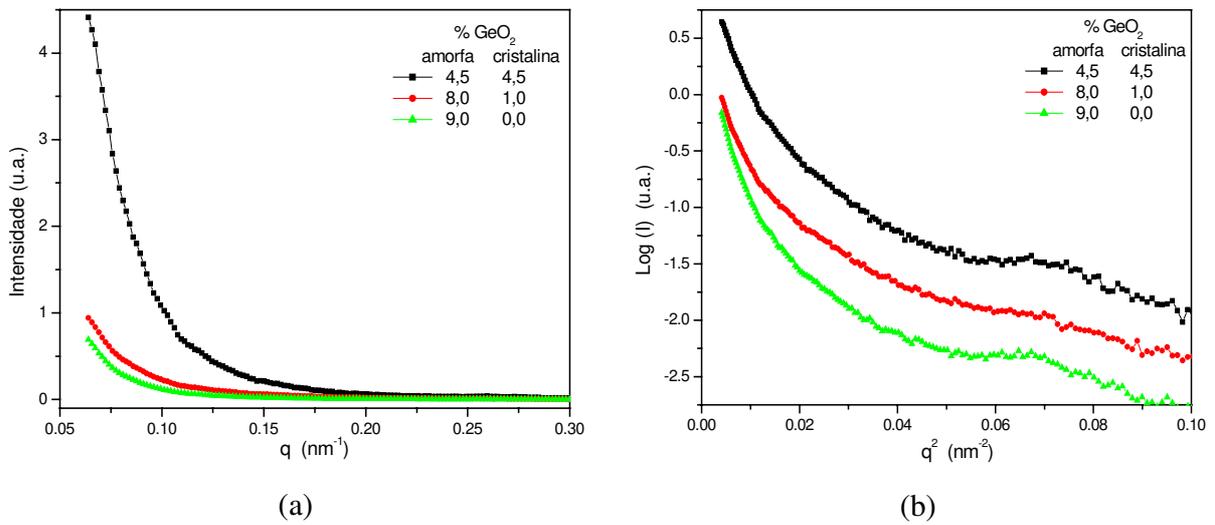
Nas preformas porosas foi medida a concentração de  $GeO_2$  total por espectrometria de fluorescência de raios-X. A quantidade de  $GeO_2$  cristalino foi medida através do difratômetro de raios-X (diagrama  $\theta-2\theta$ ), na qual o  $GeO_2$  cristalino foi identificado através do JCPDS. Subtraindo-se a quantidade de  $GeO_2$  cristalino da quantidade de  $GeO_2$  total, foi calculada a quantidade de  $GeO_2$  amorfo existente na preforma. Foram selecionadas 3 preformas com concentrações pré-estabelecidas de  $GeO_2$  cristalino e amorfo para o estudo do efeito da

concentração de GeO<sub>2</sub> cristalino na flutuação da densidade eletrônica, conforme descrito na Tabela 4-5.

Tabela 4-5. Amostras com diferentes quantidades de GeO<sub>2</sub> cristalino e amorfo.

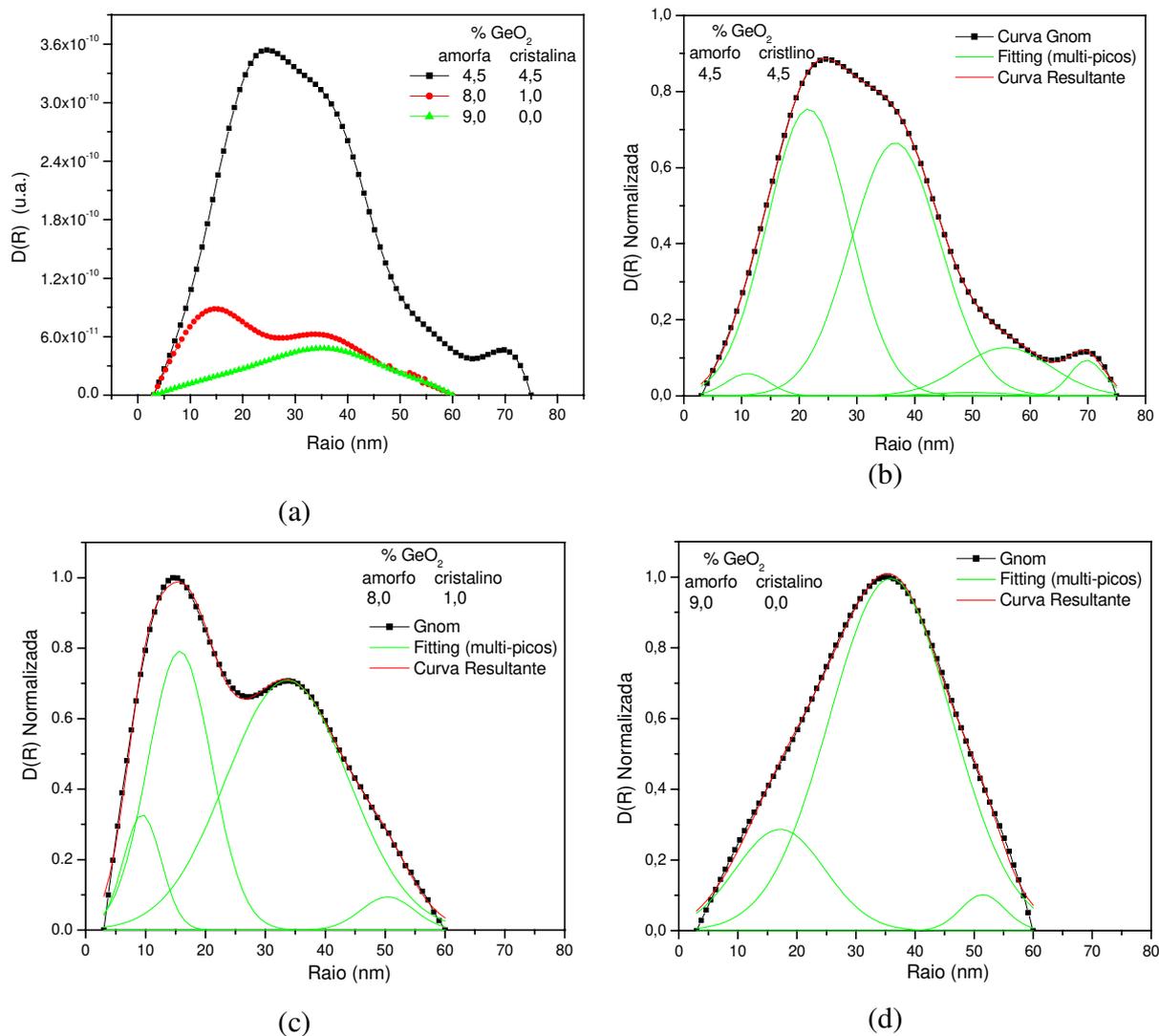
Amostras	Ppd15	Ppd16	Ppd17
% em peso de GeO <sub>2</sub> cristalino	4,5	1,0	0,0
% em peso de GeO <sub>2</sub> amorfo	4,5	8,0	9,0
% em peso de GeO <sub>2</sub> total	9,0	9,0	9,0

Através da análise das curvas de espalhamentos em função do vetor de onda ( $q=4\pi\text{sen}\theta/\lambda$ ), observou-se que, mesmo em amostras com quantidades de germânia iguais, ocorre diferença na intensidade de espalhamento, como apresentado no gráfico da Figura 4-13a. O motivo é atribuído à quantidade de GeO<sub>2</sub> cristalino presente na amostra, que influencia a intensidade de espalhamento, de forma que, quanto maior a quantidade de GeO<sub>2</sub> cristalino, maior a quantidade de centros de espalhamento. Como o GeO<sub>2</sub> cristalino no “soot” apresenta-se na forma de “clusters”, ocorre uma maior heterogeneidade e tensão no material, aumentando o contraste de concentração que propicia um aumento no número de eventos do centro de espalhamento. Aplicando a teoria de Guinier nos dados de SAXS, observa-se novamente a não linearidade nas curvas, como mostra o gráfico da Figura 4-13b, indicando que flutuações da densidade da preforma porosa de SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> formam um sistema polidisperso.



**Figura 4-13.** (a) Intensidade do espalhamento SAXS em SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> mostrando o efeito da concentração de GeO<sub>2</sub> cristalino. (b) Gráfico de Guinier das amostras com diferentes concentrações de GeO<sub>2</sub> cristalino.

Aplicando-se o ajuste Gaussiano de pico-múltiplo, a natureza da distribuição polimodal dos tamanhos das flutuações em sílica VAD pode ser visualizada através dos gráficos da Figura 4-14. Analisando-se o gráfico onde a quantidade de germânia cristalina é maior, observou-se um maior número de eventos das partículas com maior dispersão nos tamanhos da flutuação da densidade, como representado na Figura 4-14a. A preforma com GeO<sub>2</sub> cristalino igual a 0,0% apresentou a menor dispersão e uma distribuição uniforme, que corresponde também a uma menor intensidade de SAXS (Figura 4-14d). Portanto, o resultado pode ser relacionado com uma homogeneidade maior, isto é, uma diminuição nas flutuações da densidade eletrônica no material devido à ausência de GeO<sub>2</sub> cristalino, resultando na ausência de “clusters” de Germânia.

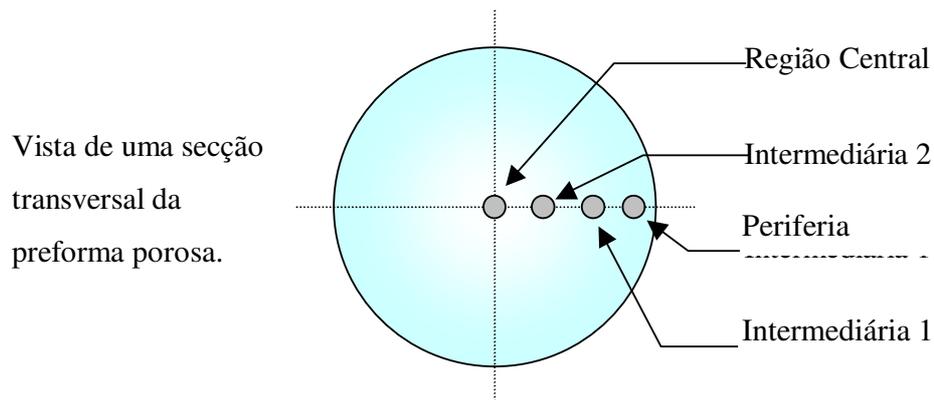


**Figura 4-14.** Evolução da distribuição no tamanho das nanopartículas em sílica-germania, usando o método GNOM: (a) curvas sem normalização; (b) GeO<sub>2</sub> amorfo=4,5%; GeO<sub>2</sub> cristalino=4,5%; (c) GeO<sub>2</sub> amorfo=8,0%; GeO<sub>2</sub> cristalino=1,0%; (d) GeO<sub>2</sub> amorfo=9,0%; GeO<sub>2</sub> cristalino=0,0%.

A confirmação do mecanismo de formação de “clusters” a partir da germânia cristalina foi realizada através da técnica de elétrons retro-espalhados em microscopia eletrônica de varredura. Estes resultados serão apresentados no item 4.3.6.

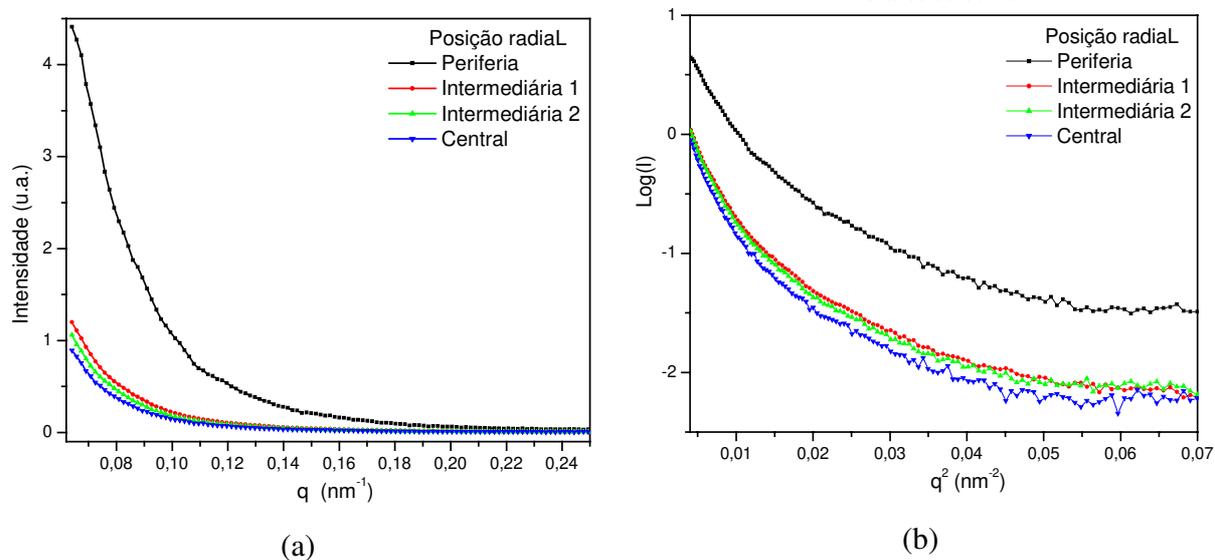
#### 4.2.4 Estudo da distribuição da flutuação de densidade em função da posição radial da preforma

Quatro amostras foram obtidas em diferentes posições radiais da preforma porosa, na região central ( $r=0,0$  mm do centro), intermediária 2 ( $r=12$  mm do centro), intermediária 1 ( $r=22$  mm do centro) e periferia ( $r=27$  mm do centro), como representado na Figura 4-15.



**Figura 4-15.** Diferentes posições de onde foram retiradas amostras para medidas de SAXS.

Na análise da curva de SAXS, observou-se o aumento da intensidade de espalhamento à medida que se afasta do centro na direção radial da preforma, indicando que na parte mais externa da preforma (periferia), existe maior quantidade de centros de espalhamento. Estes resultados são apresentados na Figura 4-16a. Aplicando a transformação de Guinier nos dados da Figura 4-16a, observou-se uma não linearidade nas curvas do gráfico, indicando que flutuações da densidade da preforma porosa formam um sistema polidisperso (Figura 4-16b).



**Figura 4-16** (a) Curvas de SAXS das amostras em diferentes posições ao longo da direção radial da preforma porosa. (b) Gráfico de Guinier da preforma porosa.

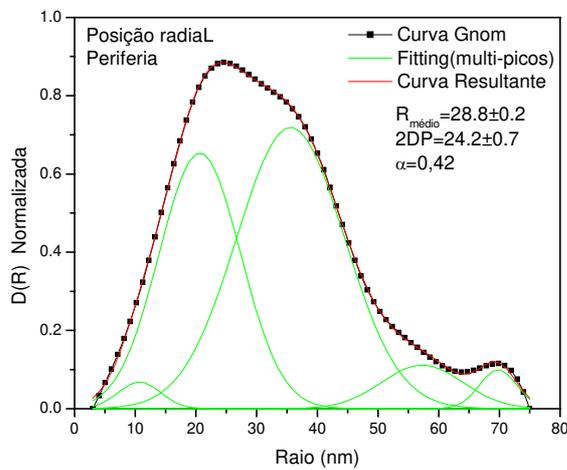
Aplicando o ajuste Gaussiano de pico-múltiplo, da curva de distribuição do tamanho da flutuação da densidade obtida pelo método de GNOM, pode-se visualizar a natureza da distribuição polimodal nas flutuações da densidade eletrônica em todas as amostras, como representado na Figura 4-17. A análise do gráfico da distribuição do tamanho da flutuação da densidade revela que as dimensões são da ordem de nanômetros, e o tamanho médio da flutuação aumenta na região central da preforma. Observou-se também que a dispersão da curva de distribuição de tamanho é menor no centro da preforma (Figura 4-17d, e Tabela 4-6).

**Tabela 4-6.** Tamanho médio das partículas e dispersão da curva de distribuição da flutuação da densidade ao longo da direção radial.

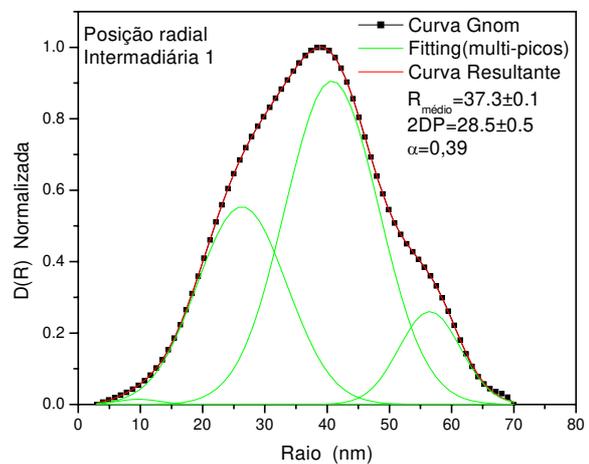
Amostra	Posição Periferia	Posição Intermediária 1	Posição Intermediária 2	Posição Central
$d_{\text{médio}}$	30	35	35	38
$\alpha = SD/ d_{\text{médio}}$	0,42	0,39	0,44	0,39

A evolução da distribuição nos tamanhos da heterogeneidade na direção radial da preforma porosa pode ser explicada levando-se em conta que, durante o processo de deposição, a

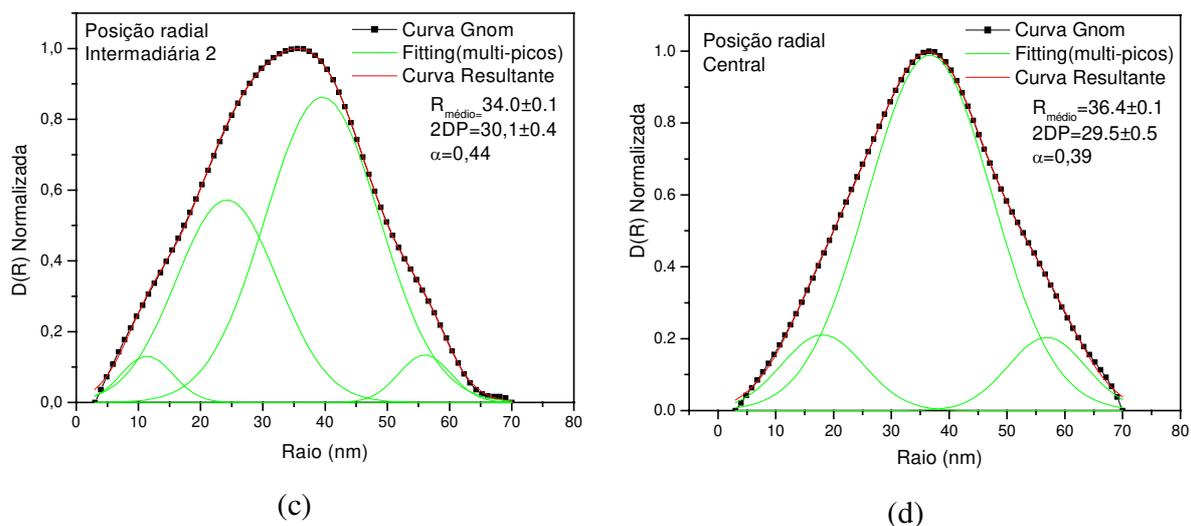
temperatura no centro é maior do que na periferia da preforma porosa. Como durante a deposição, as partículas do centro da preforma são expostas à chama de oxí-hidrogênio durante um tempo maior que as partículas da região de raio mais externo, isso faz com que no centro se origine um ambiente propício para que as partículas pequenas tendam a se unir e coalescer, formando partículas maiores, mas com maior homogeneidade. Na periferia, além da baixa temperatura, a rotação do alvo durante a deposição (situação de entrar e sair do ambiente de chama), propicia a formação de diferentes tamanhos de partículas, propiciando maior heterogeneidade, e que confirma com os valores de dispersão obtidos no perfil da curva de distribuição.



(a)



(a)



**Figura 4-17.** Evolução da distribuição do tamanho da heterogeneidade em diferentes posições da direção radial da preforma porosa: (a) periferia ( $r= 27$  mm), (b) intermediária 1 ( $r= 22$  mm), (c) intermediária 2 ( $r= 12$  mm), e (d) central ( $r= 0$  mm).

#### 4.2.5 Estudo da influência da distância alvo-maçarico

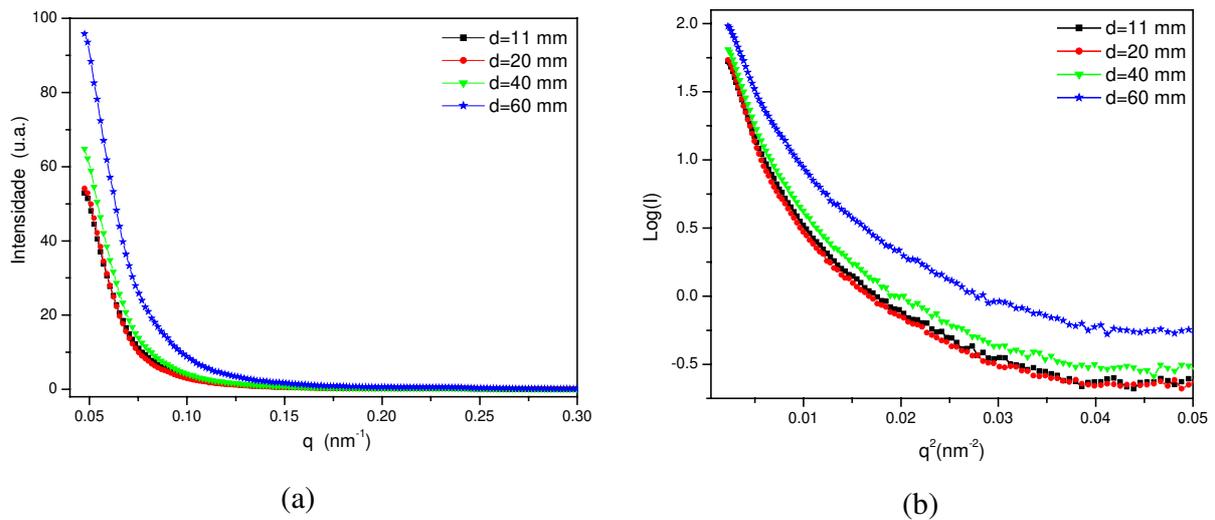
As amostras foram preparadas variando-se a distância alvo-maçarico, e mantendo-se constantes o ângulo alvo-maçarico de  $50^\circ$  e a razão  $H_2/O_2$  de 1,0, de acordo com as condições apresentados na Tabela 4-7. Neste caso, o alvo foi mantido fixo (sem rotação).

**Tabela 4-7.** Amostras preparadas com alvo fixo (sem o movimento de rotação).

Amostra	Psp30	Psp31	Psp32	Psp33
Distância(mm)	10	20	40	60
Temperatura °C	$1050 \pm 10$	$1030 \pm 10$	$970 \pm 10$	$910 \pm 10$

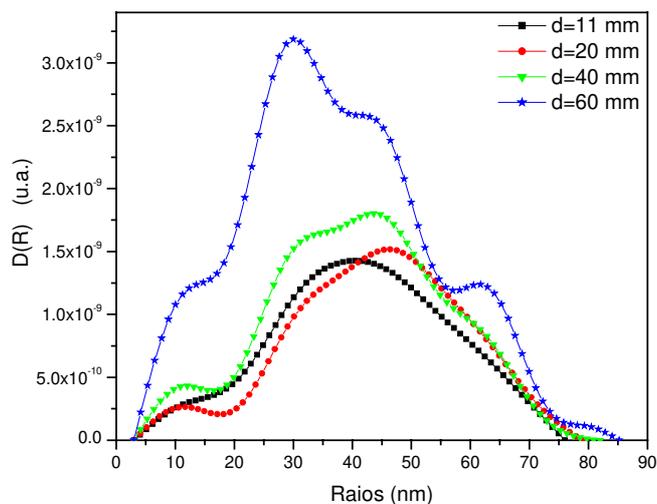
Na análise das curvas de SAXS observou-se que a intensidade do espalhamento aumenta com o aumento da distância entre o maçarico e o alvo (Figura 4-18a). A medida que aumenta a distância entre o alvo e o maçarico a temperatura da chama diminui (referir-se aos dados da Tabela 4-7), e também, aumenta o tempo de permanência das partículas na chama a medida que a

distância alvo-maçarico torna-se maior, o que faz com o que a influência do efeito de colisão seja bem maior do que o efeito de coalescência. Nestas condições, aumentando o número de aglomerados de diversos tamanhos que se depositam no alvo. A análise do gráfico de Guinier dos dados obtidos no SAXS, revelam que as curvas não são lineares, o que indica que as flutuações de densidade da preforma porosa para este caso também forma um sistema polidisperso, como mostra a Figura 4-18b.



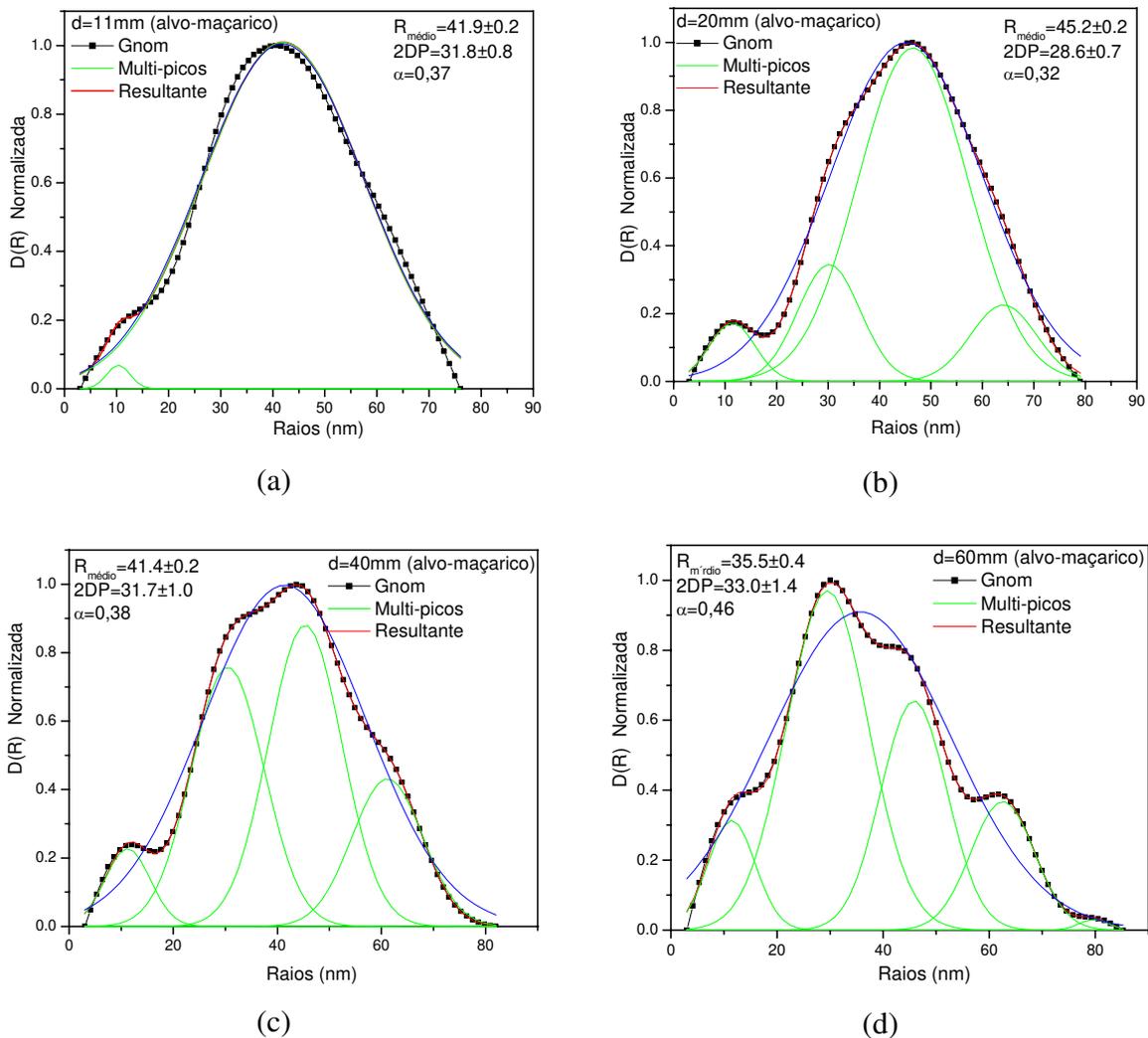
**Figura 4-18.** (a) Curva de SAXS da preforma porosa. A curva mostra a intensidade em função da distância maçarico-alvo, (b) Gráfico de Guinier da preforma porosa.

Aplicando-se o ajuste Gaussiano de pico-múltiplo nas curvas GNOM, observou-se a natureza do sistema polimodal das partículas de sílica. Foi observado também que, para o caso de intensidades de espalhamentos maiores, maior é a dispersão do tamanho das partículas e a densidade destas partículas (número de partículas por tamanho), de acordo com a Figura 4-19.



**Figura 4-19.** Distribuição do tamanho das partículas para preforma obtidas com diferentes distâncias alvo-maçarico.

Nos gráficos de distribuição do tamanho da partícula nas amostras de sílica pura preparadas com várias distâncias alvo-maçarico, observou-se que todos os gráficos são formados por partículas polidispersas e polimodais, onde a amostra com distância  $d = 11$  mm apresentou uma curva de distribuição de tamanho menos heterogêneo com dispersão de 0,37. Mesmo na condição de deposição a elevada temperatura ( $d=11$  mm), o tempo de permanência na chama não é suficiente para aumentar o tamanho das partículas, cujo tamanho médio ( $R \sim 40$  nm) é comparável as preformas obtidas para distâncias maiores (Figura 4-20a). A dispersão da curva referente a distância alvo-maçarico 20 mm indica uma heterogeneidade maior (Figura 4-20b). Para as distâncias alvo-maçarico maiores do que 20 mm, as dispersões das curvas de distribuição das partículas são maiores e mais heterogêneas, como apresentados na Figura 4-20c e Figura 4-20d.



**Figura 4-20.** Evolução da distribuição no tamanho da partícula usando o método GNOM: (a)  $d = 11$  mm, (b)  $d = 20$  mm, (c)  $d = 40$  mm, e (d)  $d = 60$  mm.

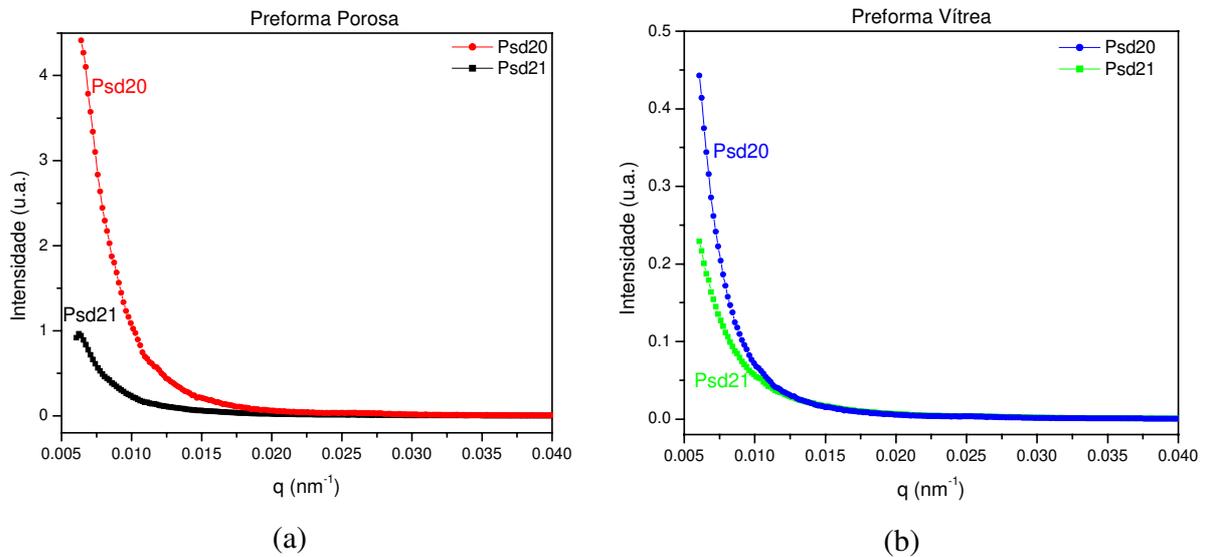
#### 4.2.6 Efeito do processo de transformação da preforma porosa para preforma consolidada em relação a flutuação da densidade

Foram preparadas duas amostras porosas (Psd20 e Psd21) que foram submetidas a diferentes processos de consolidação para se observar os efeitos do tratamento térmico sobre a densidade de flutuação. A consolidação das preformas porosas foi realizada através de tratamento

térmico a 1460°C em atmosfera de He. A amostra Psd21 foi consolidada durante 5 horas e 30 minutos e a amostra Psd20 durante 25 horas. As medidas de SAXS para avaliar a flutuação da densidade foram realizadas tanto nas preforma porosas quanto nas preformas consolidadas.

Pela análise das curvas de SAXS, observou-se que a intensidade relativa do espalhamento da preforma porosa da amostra Psd20 é maior do que da amostra Psd21, como revela a Figura 4-21a, indicando que a amostra Psd20 tem maior número de centros de espalhamentos. Após a consolidação ocorreu o mesmo comportamento observado na preforma porosa, ou seja, a preforma contendo maior flutuação de densidade (ou dispersão na distribuição de tamanho das nanopartículas) apresenta também, a maior flutuação de densidade na preforma consolidada. A intensidade do espalhamento SAXS é bem menor do que a intensidade SAXS observada nas preformas porosa: cerca de 10 vezes menor no caso da amostra Psd20 em comparação a aproximadamente 5 vezes menor no caso da amostra Psd21, para  $q=0,0064 \text{ nm}^{-1}$ , como mostra a Figura 4-21b.

A amostra Psd20 foi submetida a um tratamento térmico com tempo muito maior do que a amostra Psd21, portanto a sua temperatura fictiva é menor do que a amostra Psd21. De acordo com Todoroki (1997), a temperatura fictiva ( $T_f$ ) de uma preforma vítrea diminui com a temperatura e com o tempo de tratamento térmico. Isto explica porque a relação de intensidade de SAXS da preforma Psd20 porosa em relação à consolidada é maior do que a Psd21.



**Figura 4-21.** Curvas de SAXS das amostras para: (a) preforma porosa, (b) preforma consolidada.

### 4.3 Estudo da influência dos parâmetros de deposição na morfologia e distribuição de tamanho das partículas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão

Preformas porosas preparadas sob diversas condições de deposição variando parâmetros VAD básicos, tais como, razão da mistura de gás  $H_2/O_2$ , distância maçarico-alvo, substrato, e temperatura foram caracterizados por MEV e MET visando o estudo da morfologia e distribuição do tamanho das partículas de sílica pura e sílica dopada ( $SiO_2:GeO_2$ ).

#### 4.3.1 Efeito da temperatura

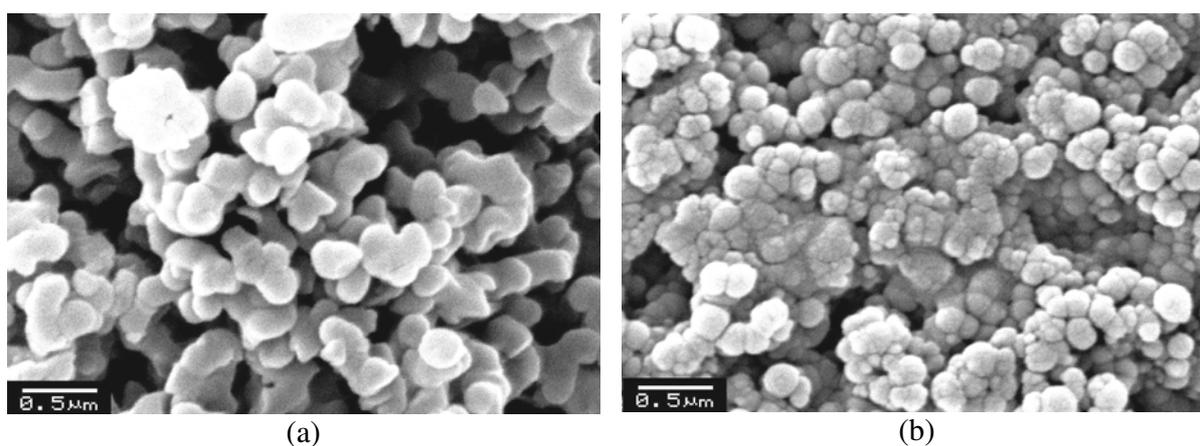
Na preparação da amostra, variou-se o fluxo e a razão  $H_2/O_2$  da chama, a fim de se obter preformas porosas com diferentes temperaturas na superfície de deposição. Mantendo-se constante a distância alvo-maçarico de 40 mm, ângulo alvo-maçarico de  $50^\circ$ , as preformas fabricadas para este estudo foram processadas mediante as condições constantes na Tabela 4-8.

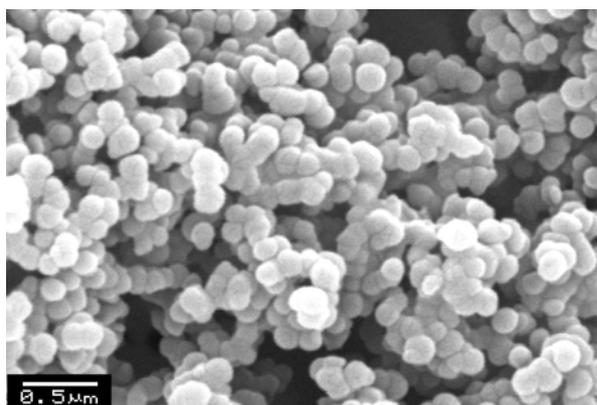
**Tabela 4-8.** Efeito da razão H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e temperatura para deposição das preformas porosas.

Amostra	H <sub>2</sub> (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	T <sub>centro</sub> (°C)
Psp40	10000	5000	2,00	1000
Psp41	5000	5000	1,00	870
Psp42	3400	2200	1,55	850

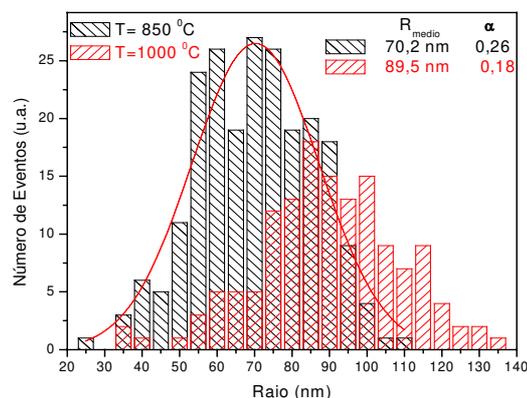
As análises das micrografias eletrônicas obtidas revelam que o material é formado por agregados esféricos. Observou-se que o tamanho médio dos agregados aumenta em função do aumento da temperatura. Observou-se também, que os agregados da amostra depositada em condição de maior temperatura, encontram-se pré-sinterizados, ou seja, em um estágio inicial de fusão, como mostram as Figura 4-22a e Figura 4-22b. A micrografia da amostra com temperatura da superfície da preforma de 850 °C apresenta partículas esféricas mais isoladas, com menor quantidade de agregados pré-sinterizados (Figura 4-23c). O gráfico de distribuição do tamanho das partículas (Figura 4-23d) foi obtido através do programa “Scion Image”, um software que possui ferramentas para as medidas de tamanho em imagens digitais. O software foi calibrado utilizando-se o tamanho da barra de escala presente nas imagens das micrografias.

Para as temperaturas de 850 e 1000 °C, foram medidos os raios médios das partículas: 70 nm e 90 nm com dispersão de 0,26 e 0,18, respectivamente (Figura 4-23d), ou seja, houve um aumento do tamanho médio e diminuição na dispersão na distribuição do tamanho com o aumento da temperatura.





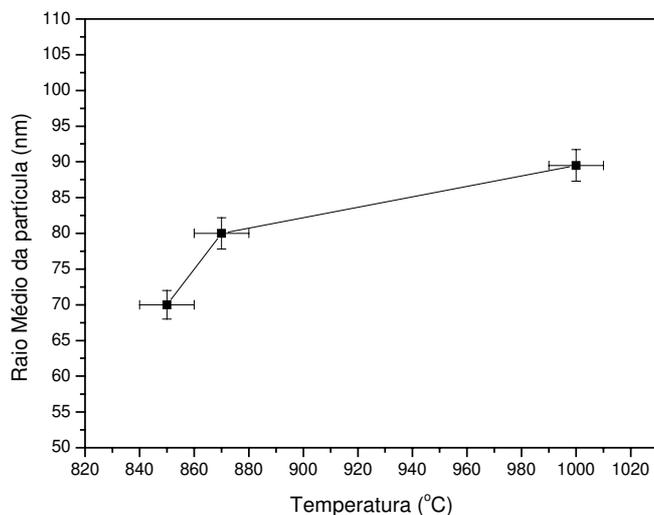
(c)



(d)

**Figura 4-22.** MEV de preformas porosas obtidas sob diferentes temperaturas de deposição: a) T= 1000 °C, b) T= 870 °C , c) T= 850 °C d) distribuição do tamanho das amostras depositadas com temperatura de 1000 e 850°C.

Estes resultados indicam que a dimensão média das partículas tendem a aumentar em função do aumento da temperatura de deposição (Figura 4-23). Para a preforma que apresenta o maior valor de densidade, corresponde a maior dimensão média dos agregados, e para a preforma de menor densidade, a menor dimensão média dos agregados. Como a densidade aumenta com o aumento na temperatura da superfície de deposição, pode-se justificar o crescimento dos agregados com o aumento da temperatura da superfície de deposição no centro da preforma. Portanto, quanto mais alta a temperatura na superfície de deposição da preforma, maior é o diâmetro dos agregados. Assim sendo, mesmo após a deposição dos agregados na superfície de deposição, devido a sua elevada temperatura, a viscosidade ainda apresenta-se suficientemente baixa para a coalescência das partículas, o que é também evidenciado pelos agregados que se apresentam pré-sinterizados.

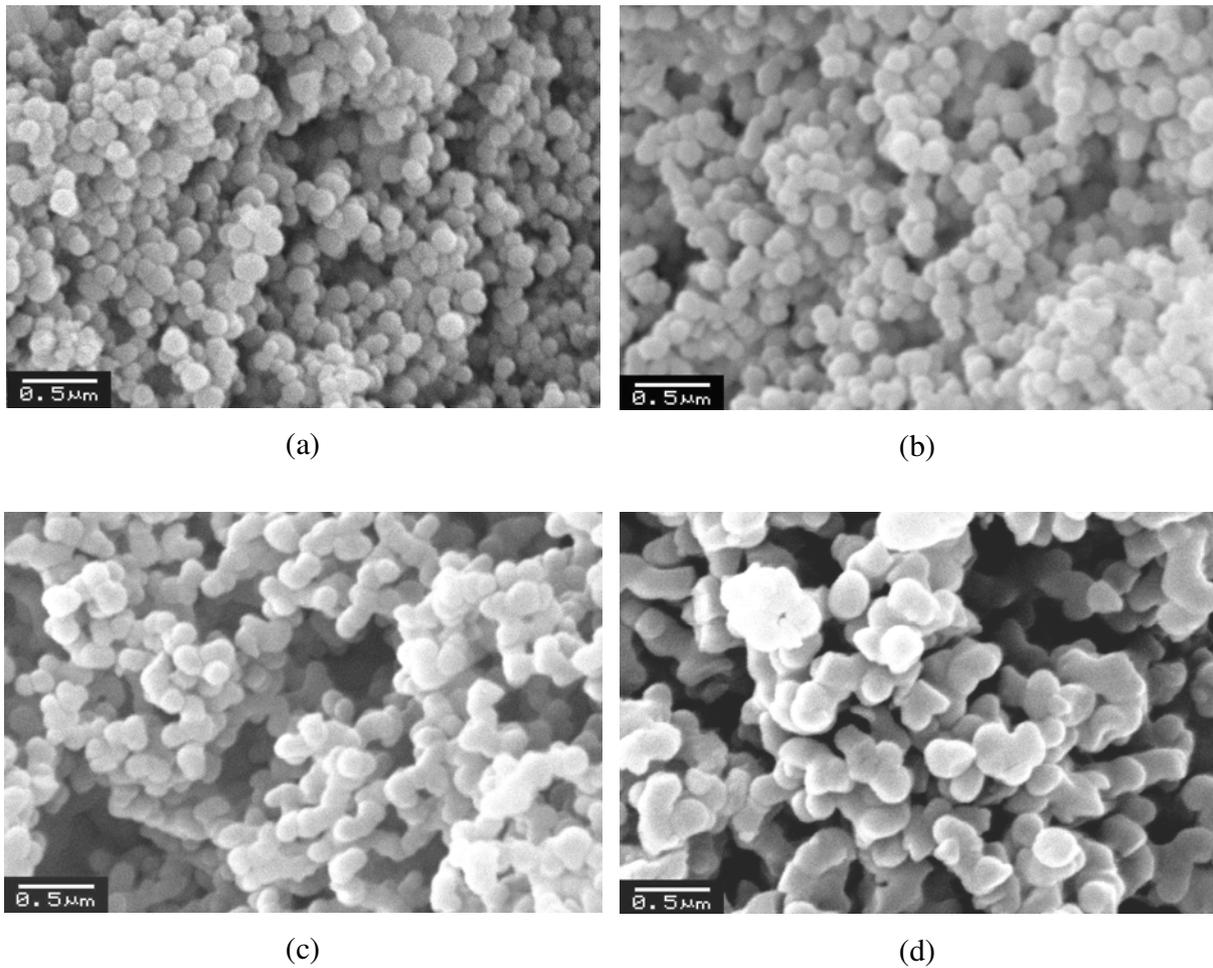


**Figura 4-23.** Dimensão média dos agregados em função da temperatura na superfície de deposição.

#### 4.3.2 Estudo da distribuição do tamanho médio das partículas da posição radial da preforma

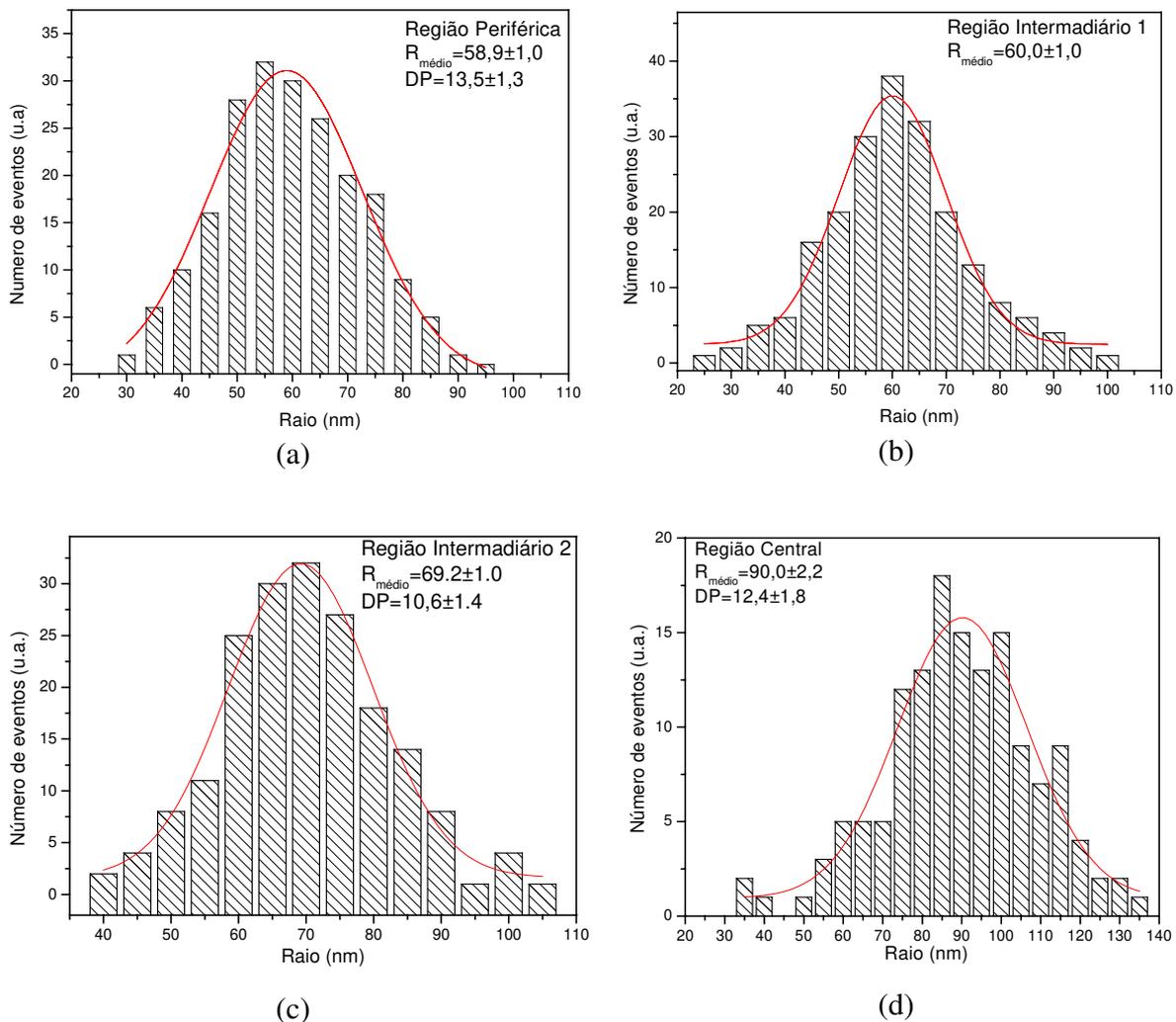
Para este estudo, quatro amostras de sílica foram obtidas em diferentes posições radiais da preforma porosa: na região central, intermediário 2, intermediário 1 e periferia de uma preforma VAD.

As imagens obtidas por MEV revelam partículas de morfologia esférica em todas as posições analisadas. Pode-se observar que essas partículas esféricas aumentam de tamanho da “periferia” para o centro da preforma, em função do aumento da temperatura (Figura 4-24). Na região central observa-se que a superfície dos agregados encontram-se num estágio inicial de fusão, ou seja pré-sinterizado (Figura 4-24d.). Entretanto, para a região do diâmetro externo da preforma, observou-se que os agregados além de ter dimensões médias menores, estão somente em contato, aparentemente sem uma forte ligação entre si (Figura 4-24a).



**Figura 4-24.** Micrografia da preforma porosa:(a) na posição “periferia”, (b) na posição intermediária 1, (c) na posição intermediária 2, (d) na posição central.

A curva da distribuição do tamanho dos agregados das partículas foi obtida através dos dados medidos pelo software Scion Image” das micrografias do MEV. Essas curvas apresenta uma distribuição Gaussiana , onde os raios médios e os raios máximo dos agregados, aumenta da periferia para o centro (Figura 4-25)



**Figura 4-25.** Distribuição dos tamanhos das partículas: (a) na posição “periferia”, (b) na posição intermediária 1, (c) na posição intermediária 2, (d) na posição central.

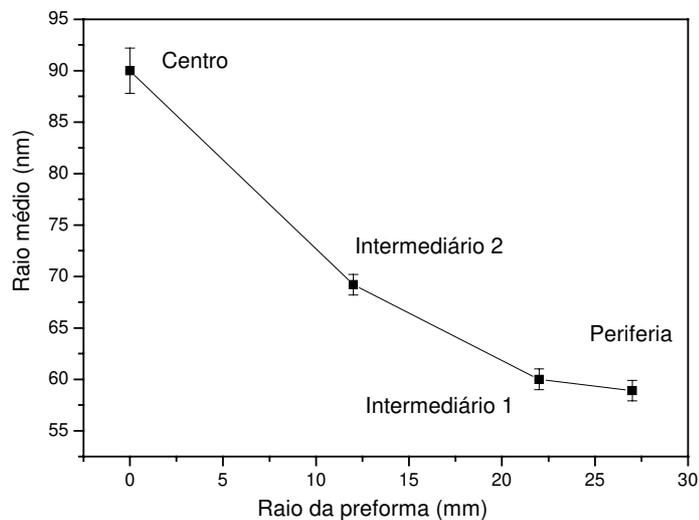
Os valores da tabela foram calculados através das curvas de distribuição do tamanho de agregados da Figura 4-25, observa-se que os raios médios aumentam de 59 nm na “periferia”, 60 nm no intermediário1, 69 nm no intermediário2 e 90nm no centro, onde na periferia são formados por partículas polimodais, enquanto que em outra região são formados por partículas monomodais ( **Tabela 4-9**). A tendência do crescimento dos agregados fica evidente com os dados analisados, portanto, quanto mais próximo do centro da preforma, maior é o diâmetro dos agregados, e a diminuição ao longo da direção radial coincide com o decréscimo da temperatura para os raios mais externos. Assim sendo, mesmo após a deposição dos agregados na superfície

de deposição, devido à alta temperatura desta superfície, a viscosidade ainda apresenta-se suficientemente baixa para a coalescência das partículas (primárias e/ou agregados), o que também é evidenciado pelos agregados que se apresentam pré-sinterizados.

**Tabela 4-9.** Tamanho médio das partículas, desvio padrão e a dispersão, em função da posição radial

Posição	R <sub>médio</sub> (nm)	D.P. (nm)	$\alpha$
Periferia	58,9	13,7	0,23
Intermediário 1	60,0	10,0	0,17
Intermediário 2	69,2	10,9	0,16
Central	90,0	16,0	0,17

A análise dos dados mostra portanto que o tamanho dos agregados diminui do centro para a periferia da preforma, conforme mostra o gráfico Figura 4-26. Tal fato se deve a maior temperatura na região central, que o facilita a formação de agregados maiores. Além disso, a viscosidade do material diminui com o aumento da temperatura, o que facilita o coalescimento das partículas.



**Figura 4-26.** Tendência do crescimento nos agregados das preformas porosas.

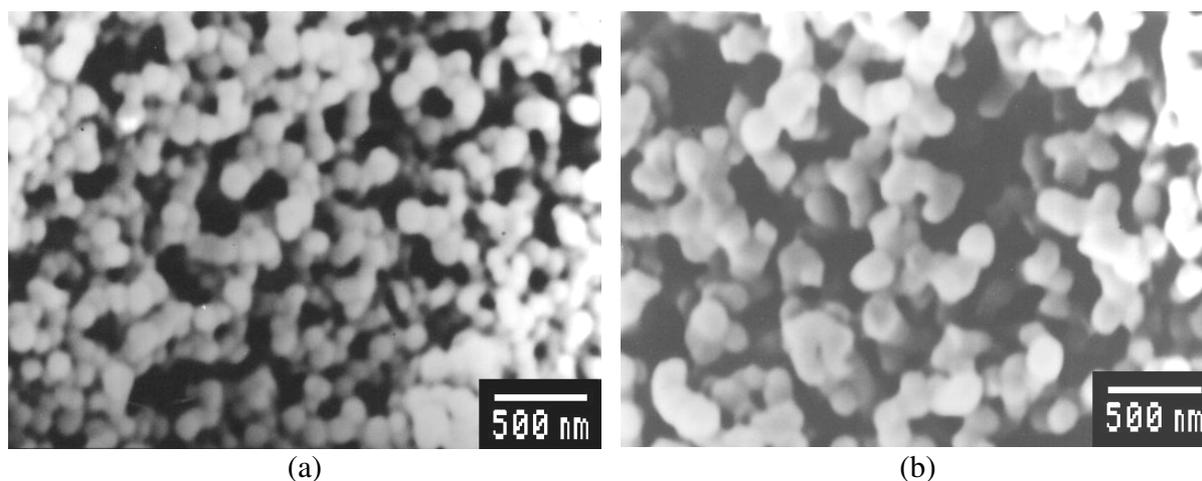
### 4.3.3 Efeito da razão $H_2/O_2$

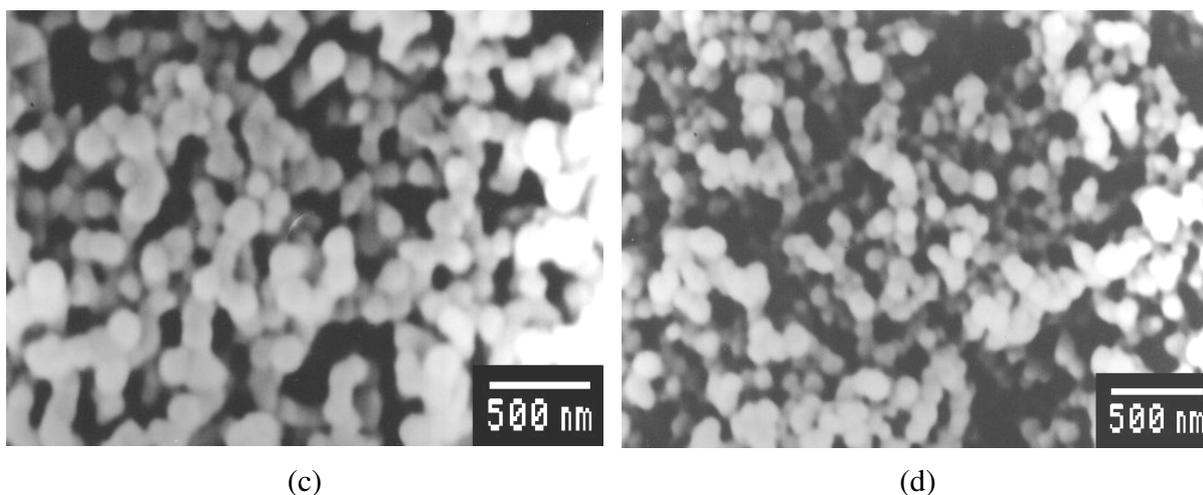
Para este estudo ajustou-se basicamente o fluxo dos gases da chama ( $H_2$  e  $O_2$ ) para se obter a razão  $H_2/O_2$  desejada e para se obter as preformas porosas em diferentes temperaturas na superfície de deposição, e mantendo constante distância alvo-maçarico de 40 mm, ângulo alvo-maçarico de  $50^\circ$ , como mostra a Tabela 4-10.

**Tabela 4-10.** Relação da mostras que foram realizadas para as medidas no MEV.

Amostra	$H_2$ [sccm]	$O_2$ [sccm]	Razão $H_2/O_2$	T média [oC]
Psp50	6000	3000	3,00	900
Psp51	6000	2400	2,50	950
Psp52	10000	5000	2,00	980
Psp53	6000	4000	1,50	940
Psp54	6000	6000	1,00	910

Nas micrografias do MEV das amostras da preforma porosa obtidas com diversas razões de  $H_2/O_2$ , observou-se que a morfologia dos agregados é esférica, com uma distribuição de tamanhos polidispersa, conforme ilustra a Figura 4-27. Observou-se que os tamanhos dos agregados são maiores quando se tem uma mistura de  $H_2/O_2=2,00$  estequiométrico (Figura 4-27b), e diminui tanto para a mistura redutora (Figura 4-27a) como para o oxidante (Figura 4-27d).

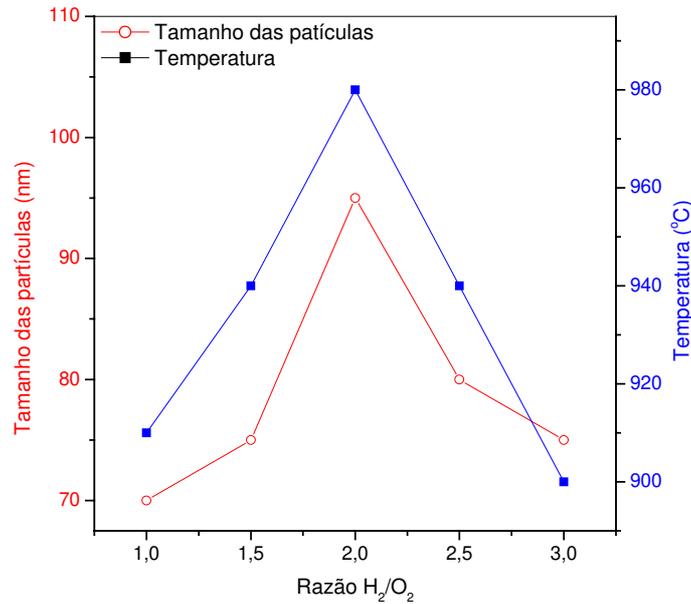




**Figura 4-27.** Imagens de MEV da preforma porosa obtida para: a)  $H_2/O_2 = 3,00$ ; b)  $H_2/O_2 = 2,00$ ; c)  $H_2/O_2 = 1,50$ ; d)  $H_2/O_2 = 1,00$ .

A partir da distribuição do tamanho das partículas da micrografia do MEV nas Figura 4-27a, Figura 4-27b Figura 4-27c e Figura 4-27d, observa-se que o tamanho médio das partículas aumenta de 70,2 nm para razão  $H_2/O_2 = 1,0$  até 91,8 nm para  $H_2/O_2 = 2,0$ , e diminui novamente até 75,5 nm para  $H_2/O_2 = 3,0$ . Essa variação pode ser confirmada visualmente na Figura 4-27.

Por outro lado, observou-se também que a razão  $H_2/O_2$  afeta a temperatura da superfície de deposição, sendo maior para a mistura estequiométrica, diminuindo para as outras misturas, conforme pode ser visto na Figura 4-28.



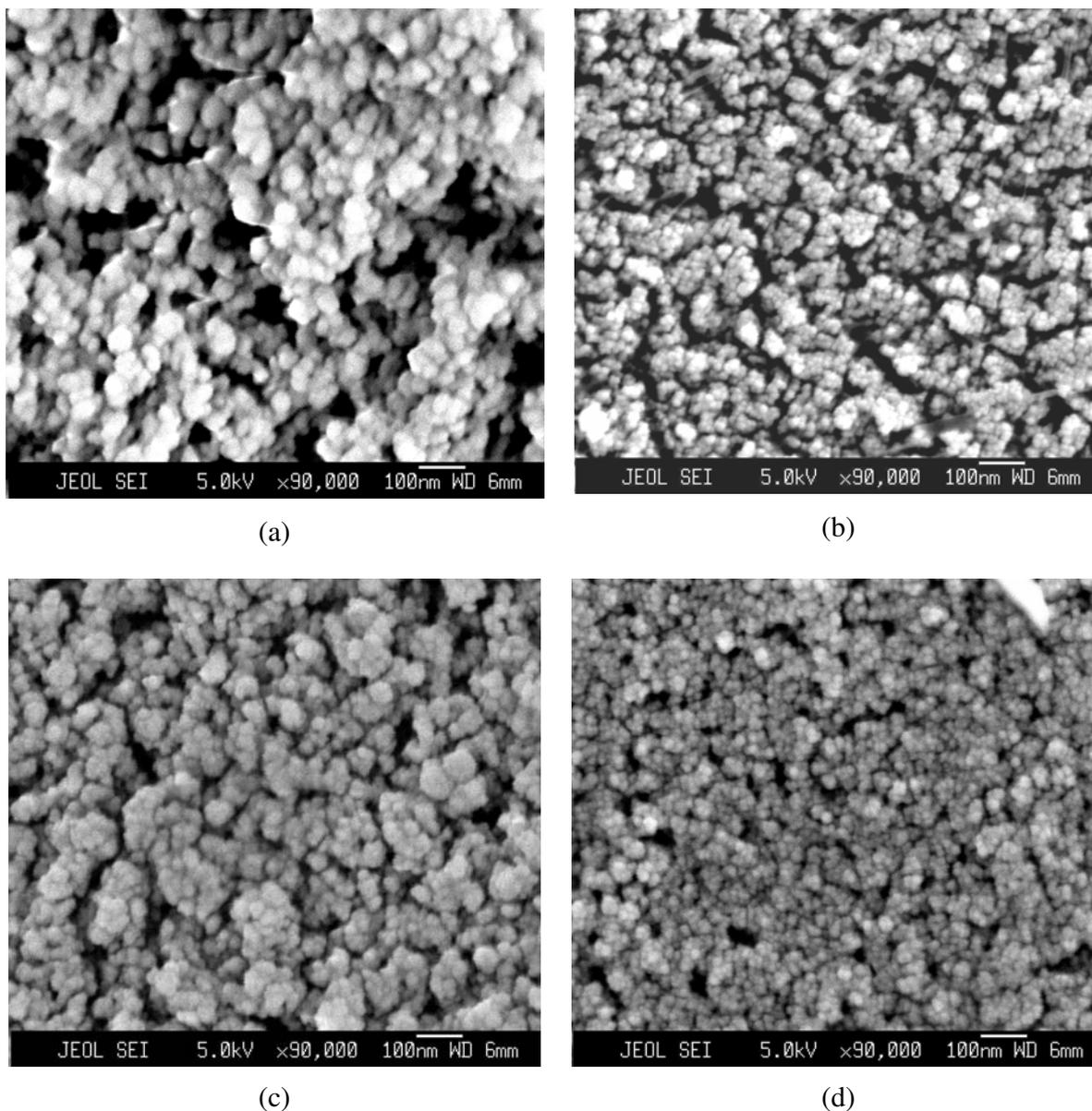
**Figura 4-28.** Efeito da temperatura no tamanho médio das partículas de agregados que depende da razão H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

A partir desses resultados, verificou-se que é possível o controle do tamanho dos agregados do “soot” variando-se a razão H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, mantendo-se outros parâmetros de deposição constantes. Para a mistura estequiométrica (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 2), obteve-se o maior tamanho médio das partículas, e que corresponde à maior temperatura de deposição. O controle da microestrutura da preforma porosa é de grande interesse, pois pode-se controlar defeitos estruturais que poderão afetar nas propriedades da sílica vítrea.

#### 4.3.4 Efeito da distância alvo-maçarico e do substrato nos agregados de nanopartículas

Foram preparados dois conjuntos de amostras usando o maçarico VAD, e dois tipos de dispositivos de coleta de fazendo o uso do efeito “thermophoresis”, conforme o procedimento descrito no item 3.5.3. Foram realizados estudos da influência da distância alvo-maçarico na morfologia dos agregados das nano-partículas.

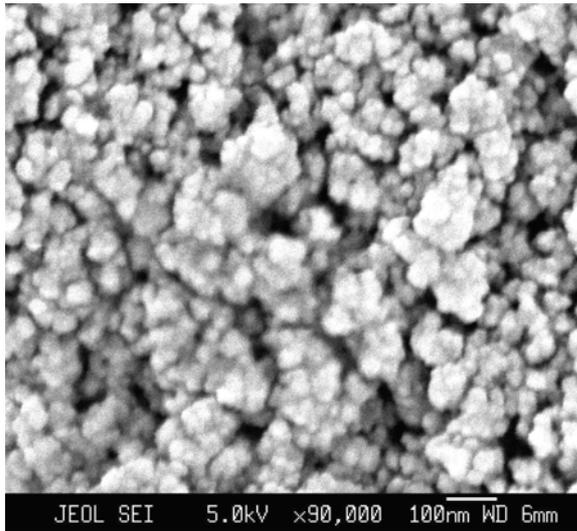
As micrografias de SEM-FEG das amostras coletadas a 5 mm de distância alvo-maçarico, revelam que o tamanho das partículas são maiores caso o dispositivo de coleta seja de sílica vítrea, (Figura 4-29a). Nos porta amostras de sílica vítrea, a temperatura da superfície de coleta é mais elevada que em comparação com o dispositivo de coleta de metal (Figura 4-29b). A superfície da coleta de sílica vítrea, devido à baixa taxa de dissipação do calor aumenta o crescimento das partículas devido a coalescência. Em ambas as micrografias são possíveis observar a formação de agregados de partículas menores na fase inicial. A Figura 4-29c revela a formação de agregados compostos por partículas esféricas fundidas com a, coalescência das partículas primárias e fusão dos agregados esféricos, que são processos dominantes do efeito da temperatura. Na Figura 4-29d, a formação dos agregados é devido principalmente ao efeito de colisão, em virtude de haver uma diferença na temperatura da superfície de coleta da amostra.



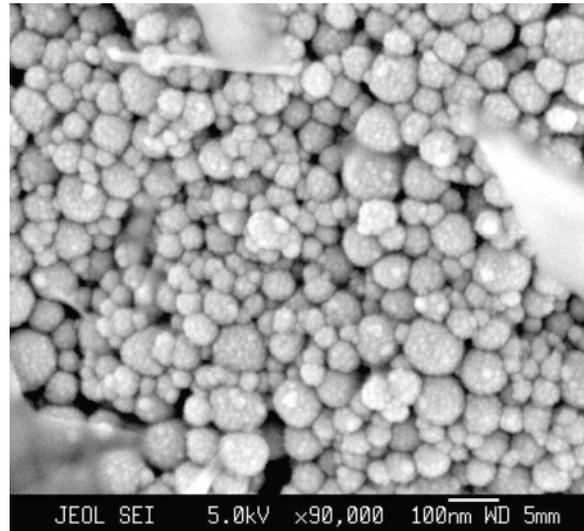
**Figura 4-29.** Micrografias de MEV-FEG das amostras coletadas com diferentes distâncias alvo-maçarico e porta amostra:(a) 5 mm, porta amostra vítrea, (b) 5 mm, porta amostra metálica, (c) 25 mm, porta amostra vítrea, (d) 25 mm, porta amostra metálica

As partículas de agregados coletadas a 35 mm de distância alvo-maçarico, são representados na Figura 4-30a e Figura 4-30b para sonda de sílica vítrea e metal respectivamente. No porta amostra de sílica vítrea, observa-se formação de agregados maiores, e no metal observa-se agregados esféricos de diversos tamanhos. As Figura 4-30c e Figura 4-30d são

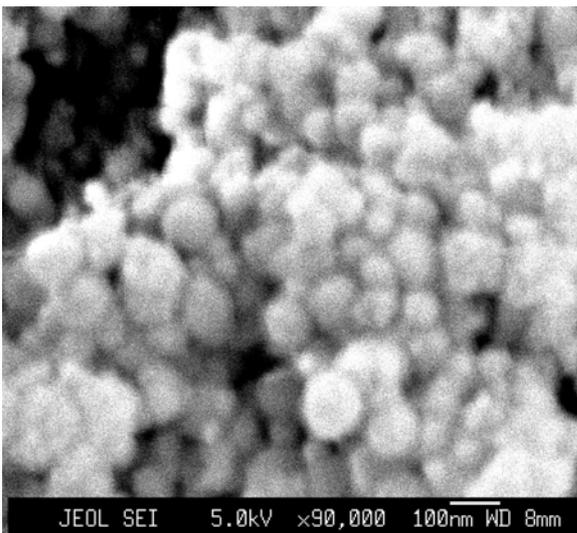
agregados de partículas coletadas a 56 mm de distância com snada de sílica vítreaq e metal, respectivaqmente. A Figura 4-30c mostra as partículas coletadas pelo dispositivo de sílica vítrea, apresenta-se agregados esféricos com superfície lisa e pré sinterizado, sendo que, o efeito de coalescência e de fusão ocorrem simultaneamente, mas com uma predominância do efeito de fusão. A Figura 4-30d mostra uma formação de agregados esféricos com uma distribuição de tamanho de agregados mais homogêneas, indicando que esses agregado são formados através da adesão e coalescência de pequenas partículas que colidem (efeito do movimento Browniano).



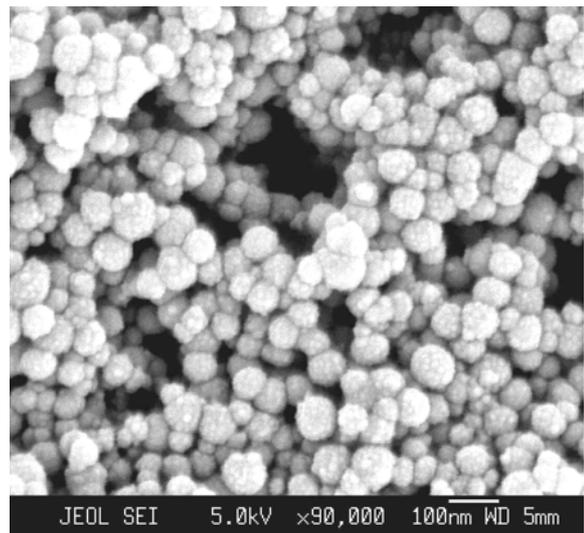
(a)



(b)



(c)

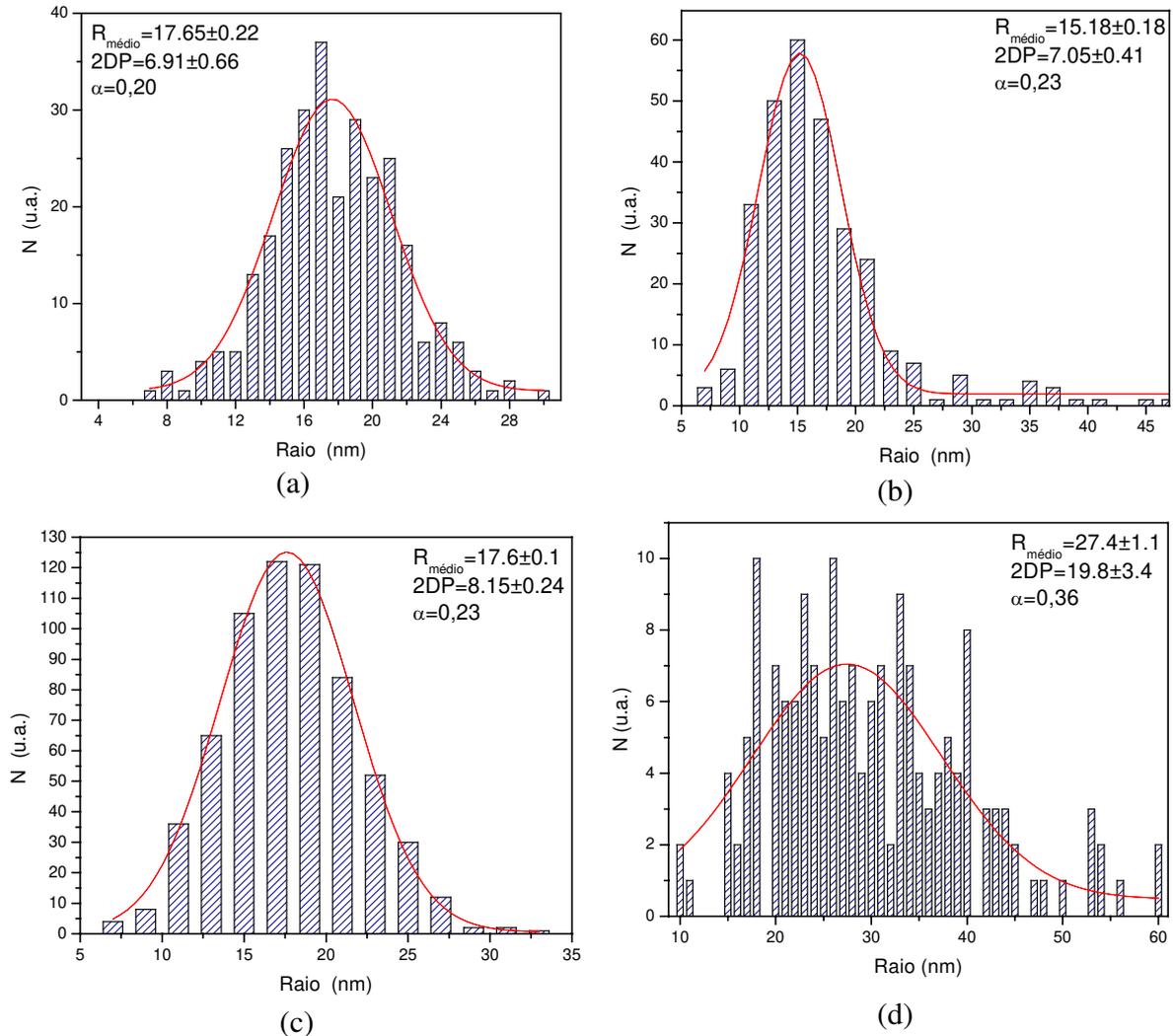


(d)

**Figura 4-30.** Micrografia de SEM-FEG das amostras coletadas com diferente distância alvo-maçarico e porta amostra: (a) 35 mm, porta amostra vítrea, (b) 35 mm, porta amostra metálica, (c) 56 mm, porta amostra vítrea, (d) 56 mm, porta amostra metálica

As curvas de distribuição do tamanho das partículas foram ajustadas a Gaussianas. As distribuições do tamanho das partículas com porta amostra de sílica vítrea assim obtidas,

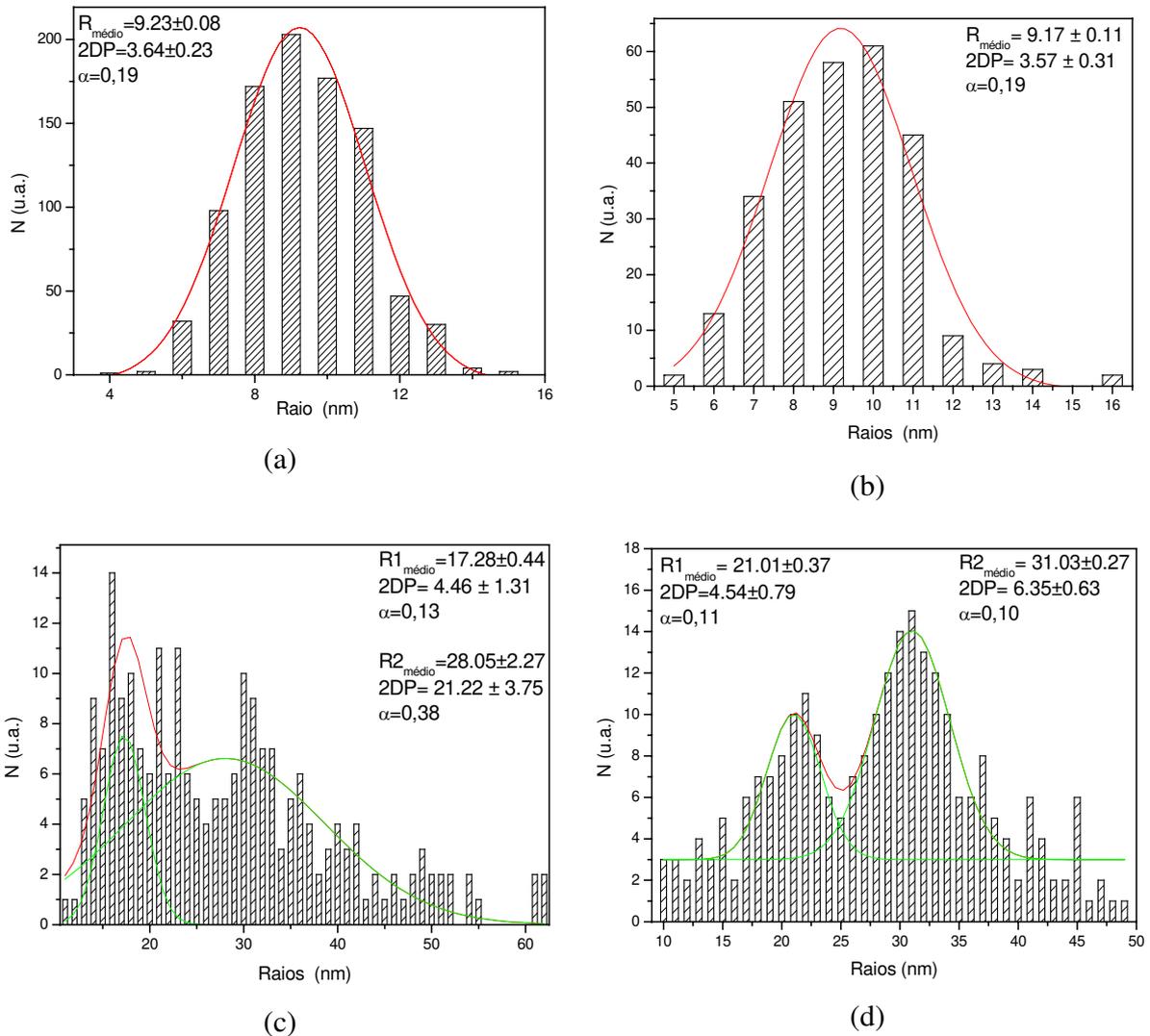
mostram que o tamanho de partículas médias é de 17,6 nm com uma dispersão de 0,20 (Figura 4-31a), 15,2 nm com uma dispersão de 0,23 (Figura 4-31b), 17,6 nm com uma dispersão de 0,23 (Figura 4-31c), 27,4 nm com uma dispersão de 0,36 (Figura 4-31d)



**Figura 4-31.** Distribuição do tamanho de agregados coletada a diferentes distâncias alvo-maçarico, com porta amostra de sílica vítrea: (a) 5 mm, (b) 15 mm, (c) 35 mm, (d) 56 mm.

As curvas de distribuição do tamanho das partículas foram ajustadas a Gaussiana. As distribuições do tamanho das partículas com porta amostra metálica assim obtidas mostram que o tamanho de partículas médias é de 9,2 nm com uma dispersão de 0,19 (Figura 4-32a), 9,1 nm com uma dispersão de 0,19 (Figura 4-32b), forma bimodal com 17,3 nm com uma dispersão

de 0,13, e 28,0 nm com uma dispersão de 0,38 (Figura 4-32c), forma bimodal com 21,0 nm com uma dispersão de 0,11, e 31,0 nm com uma dispersão de 0,10 6 (Figura 4-32d). Observa-se que não há aumento na dimensão média das partículas na distancia alvo-maçarico até 25 mm, neste caso, as partículas ao se depositarem no alvo, devido à baixa temperatura do alvo, por este ser condutor térmico, não propicia o crescimento dos mesmos.

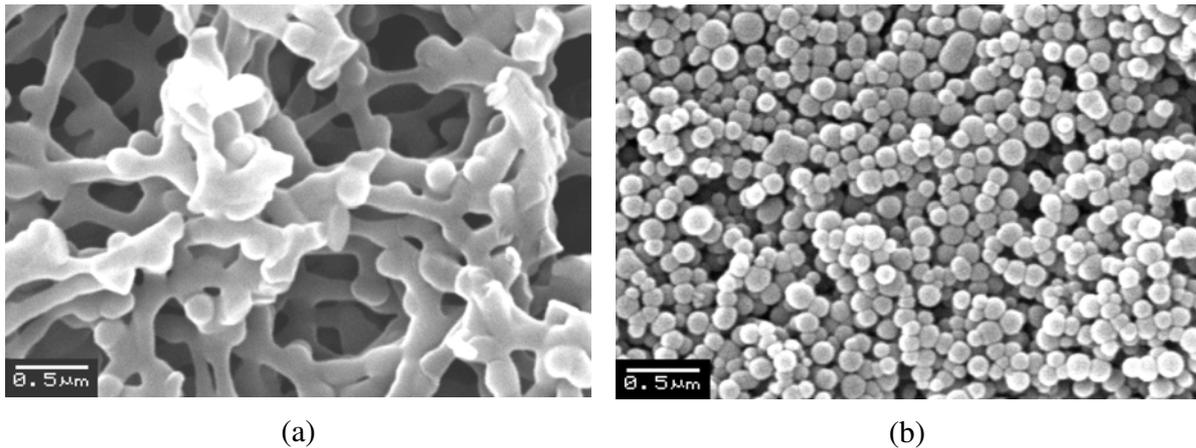


**Figura 4-32.** Distribuição do tamanho de agregados coletada a diferentes distâncias alvo-maçarico, com porta amostra metálico: (a) 5 mm, (b) 15 mm, (c) 35 mm, (d) 56 mm.

Dos resultados obtidos, para porta amostra metálica, observou-se um que o tamanho de partículas é menores e mais homogêneos do que o do porta amostra de sílica vítrea, mas a partir da distância alvo-maçarico de 35mm observa-se que os agregados são formados por sistema bimodais, o que não apresenta esta característica nas partículas coletados no porta amostra de sílica vítrea. Isto indica que para coletas de partículas na distancia alvo-maçarico menor que 35 permite um melhor controle dos tamanhos e menor dispersão do que o dispositivo de coleta de sílica vítrea. O aumento na dimensão média dos agregados quando à distância alvo-maçarico situou-se em torno de 5 mm. Em função da montagem experimental utilizada para a preparação da amostra (neste caso, coleta de amostra feita em sílica vítrea), o aumento da dimensão média das partículas pode ser atribuído ao fato de que as partículas, ao se depositarem no alvo, ainda tendem a crescer devido à alta temperatura do alvo, por este ser um isolante térmico, e proximidade do maçarico, que aumentam a concentração das partículas primárias e moléculas dos óxidos que colidem nos agregados depositados, propiciando o crescimento dos mesmos. À medida que a distância alvo/maçarico aumenta, o efeito do crescimento do agregado após a deposição na superfície da preforma reduz-se em decorrência do decréscimo de temperatura na superfície de deposição; acima de uma distância limite, a dimensão final dos agregados será determinada apenas pela distância percorrido pelo agregado na região de alta temperatura da chama (responsável pela coalescência das partículas). No caso do porta amostra de metal não há aumento na dimensão média das partículas na distancia alvo-maçarico até 25 mm, neste caso, as partículas ao se depositarem no alvo, devido a baixa temperatura do alvo, por éster ser condutor térmico, não propicia o crescimento dos mesmos.

O efeito do material do substrato deixa de ter relevância quando ocorre uma deposição continuada (em camadas) das partículas de sílica. Para poder comprovar melhor a influência da temperatura da superfície na morfologia dos agregados foi depositado sobre um alvo fixo de sílica vítrea, até formar uma camada aproximada de 3 mm. A medida que diminui a distância alvo-maçarico a temperatura da superfície de deposição aumentava, alterando significativamente a morfologia dos agregados, como pode ser observado na Figura 4-33. A Figura 4-33a mostra micrografias das amostra retiradas da preforma porosa depositada a uma distancia alvo-maçarico de 11 mm, na qual observou-se que os agregados apresentam-se semi sinterizada, ou seja, com os agregados fundidos entre si, formando “linhas contínuas em rede”. Por outro lado, para as

distâncias longas (acima de 50 mm para a montagem experimental adotada neste trabalho), os agregados crescem somente no caminho entre o maçarico e o alvo e ao se depositarem na superfície da amostra, devido a fraca ação da chama (em virtude da distância) os agregados tendem somente a se agregar uma as outras, apresentando uma interface de junção muito frágil (Figura 4-33b), tornando a densidade muito baixo.

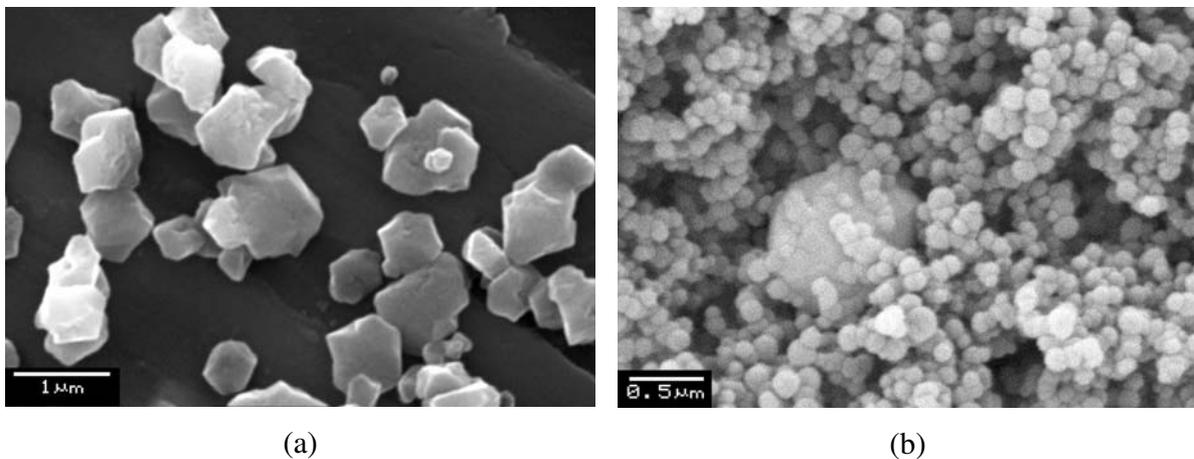


**Figura 4-33.** Efeito da distância alvo-maçarico na morfologia dos agregados depositados: a)  $d = 11$  mm, b)  $d = 50$  mm.

#### 4.3.5 Estudo da incorporação de germânia em permas de sílica VAD

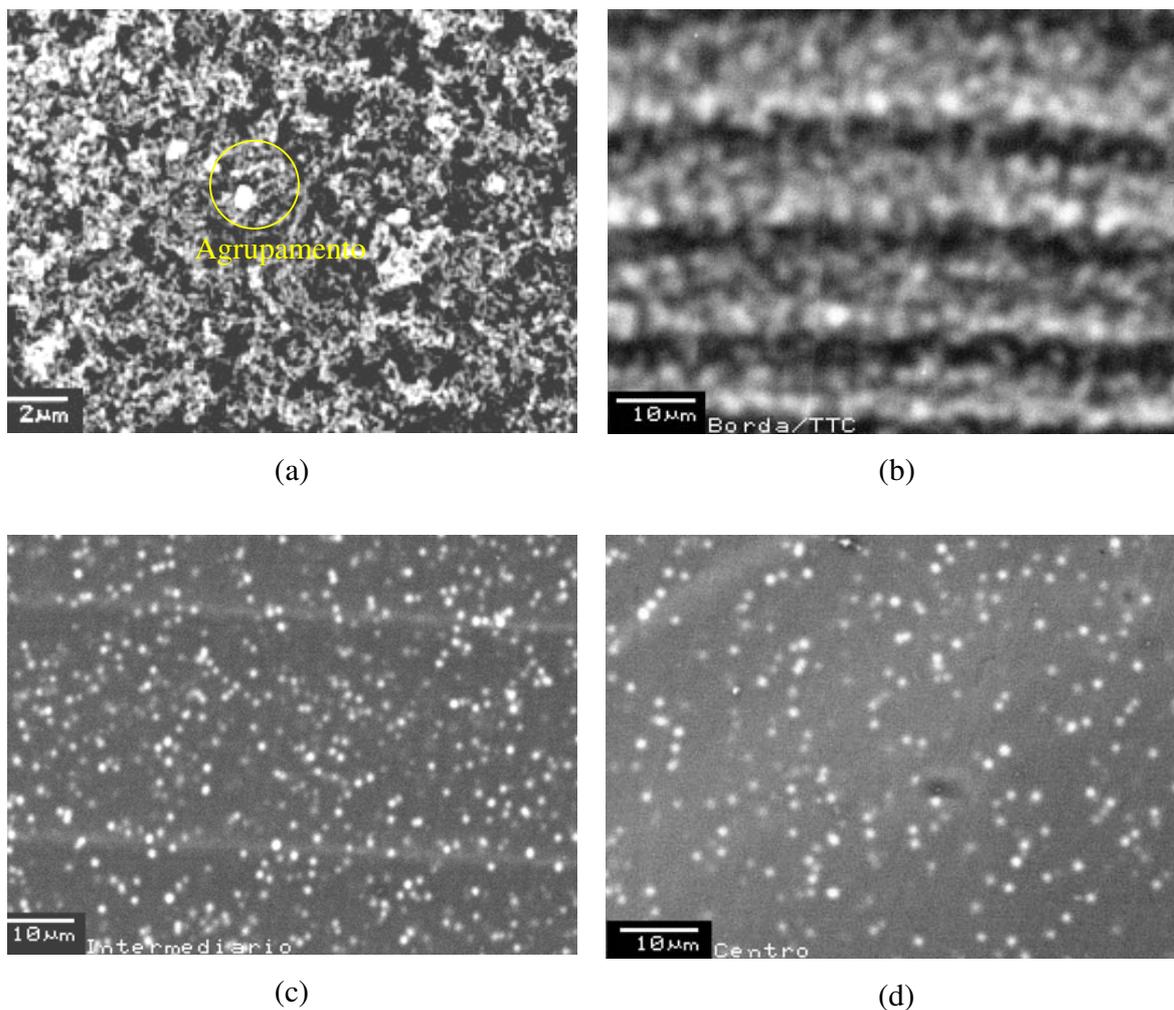
No estudo de SAXS, foi verificado que a existência de  $\text{GeO}_2$  cristalino inserido na matriz de sílica causa aumento no número de centros de espalhamento em relação ao  $\text{GeO}_2$  amorfo. A explicação deste fenômeno poderia estar relacionada à ocorrência de “clusters” de germânia, quando esta é inserida na forma cristalina. Realizou-se então, medidas de elétrons retro-espalhadas em amostras de germânia (pura) e de sílica-germânia para observar a morfologia e o mecanismo de incorporação da germânia na sílica. As micrografias obtidas de uma amostra de gemânia (pura) confirma que a gemânia pode formar partículas nas estrutura amorfas e cristalina, conforme mostra a Figura 4-34a e a Figura 4-34b. Para a germânia cristalina, foram observada partículas “facetadas” bem definidas e não esféricas. As micrografias obtidas através do elétrons

secundários em amostra de sílica-germânia, revelam que o tamanho médio das partículas de  $\text{GeO}_2$  incorporado na forma cristalina é da ordem de uma grandeza maior que o tamanho das partículas de  $\text{SiO}_2$ , conforme mostra a Figura 4-34b. A análise por elétron retro-espalhados revelou a formação de “clusters” de germânia de até 75% em peso, nos estados amorfo e cristalino, conforme mostra a Figura 4-35a. Através desta técnica, foi possível observar a presença de germânia tanto na matriz porosa quanto na consolidada. Após a consolidação da preforma foi observado que após o tratamento térmico para consolidação os “clusters” de germânio cristalino transformam-se em “clusters” amorfos.



**Figura 4-34.** Imagens do MEV: (a)  $\text{GeO}_2$  cristalino, (b)  $\text{GeO}_2$  cristalino na preforma porosa.

As micrografias analisadas em diferentes posições radiais da preforma consolidada, revela a existência de “ilhas” de  $\text{GeO}_2$  (região com alta concentração de Germânia) na região “periférica” da preforma (Figura 4-35b), diminuindo à medida que se aproxima da região central, (Figura 4-35c, e Figura 4-35d). Como a região periférica apresenta uma concentração elevada de  $\text{GeO}_2$  cristalino, após a consolidação “clusters” de  $\text{GeO}_2$  cristalinos transformam-se em “ilhas” de germânia amorfo. Como a taxa de formação da germânia cristalina é maior na região de temperatura mais baixa, que corresponde à região periférica da preforma porosa torna-se portanto a região com maior quantidade de  $\text{GeO}_2$  cristalino.



**Figura 4-35.** Imagens de elétrons retro-espalhadas das “ilhas” de Germânia: (a) na preforma porosa, (b) na preforma semi-consolidada, na borda, (c) na preforma vítrea na posição intermediária ao longo da direção radial, (d) na preforma vítrea na posição central da preforma.

O entendimento do processo de formação dos “clusters” de germânia, permite a homogeneização por tratamento térmico (consolidação), que é essencial para aprimorar a metodologia de fabricação da preforma porosa com menor densidade de flutuação.

]

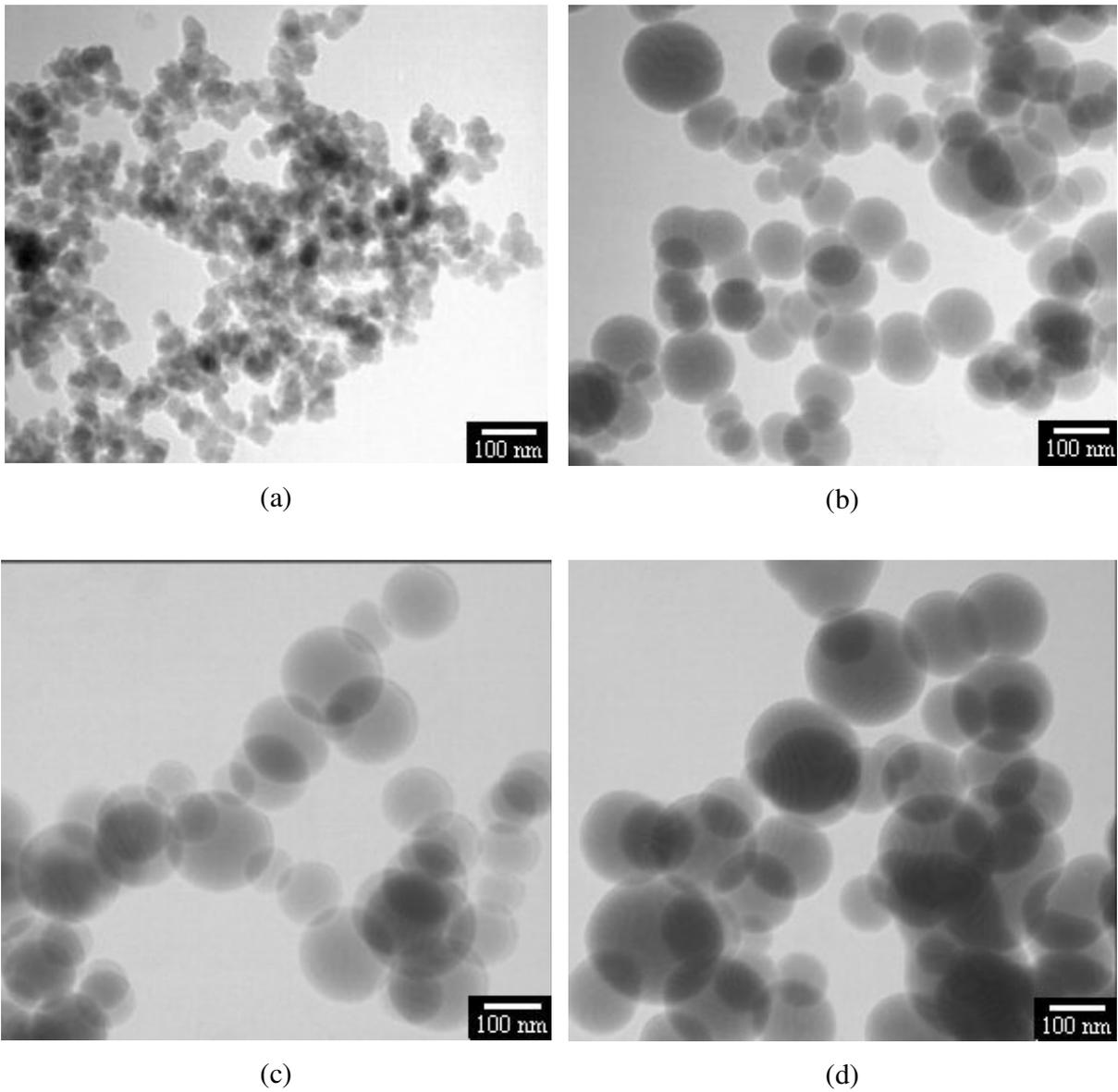
### 4.3.6 Estudo da morfologia dos agregados no MET

As amostras foram coletadas para o estudo por MET variando-se as distâncias alvo-maçarico de 5, 20, 40 e 70 mm. Todas as partículas observadas possuem formatos esféricos (Figura 4-36), cujos tamanhos médios estão listados na Tabela 4-11. O raio médio e o DP aumentam com o aumento da distância alvo-maçarico, este aumento no raio médio é devido ao tempo de permanência na chama, quanto maior a distância alvo-maçarico, mais tempo as partículas permanecem na chama, aumentando o tamanho das partículas pela colisão e coalescência das partículas.

**Tabela 4-11.** Tamanho médio das partículas, desvio padrão, em função da distância alvo-maçarico

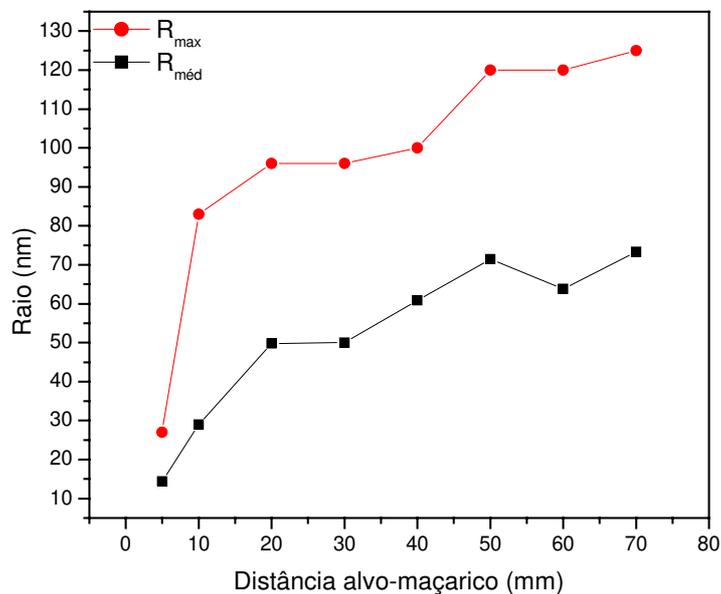
Distância Alvo-maçarico	Raio Médio (nm)	Desvio Padrão (DP) (nm)
5	13,0	3,7
20	49,8	14,6
40	60,9	14,6
70	73	19,4

As partículas são esféricas, e o tamanho médio das partículas coletadas a 5mm de distância alvo-maçarico, observa-se partículas esféricas agregadas com tamanho médio de 13 com DP de 3,7 nm (Figura 4-36a), as partículas coletadas a 20 mm de distância alvo-maçarico, observa-se partículas esféricas isoladas, com tamanho médio de 49,8 com DP de 14,6 nm (Figura 4-36b), para distância alvo maçarico de 40 mm, e 70 mm observa-se as dimensões das partículas esféricas aumentaram com a distância, observa-se também partículas isoladas raio médio de 60,9 com DP de 14,6 e raio médio de 73,0 com DP de 19,4 respectivamente. (Figura 4-36c e Figura 4-36d).



**Figura 4-36.** Micrografia de MET das amostras coletadas:, (a) 5 mm, (b) 20 mm, (c) 40 mm, (d) 70 mm.

Dos resultado obtidos, observou-se uma elevada taxa de crescimento dos agregados para distância menores que 20 mm(Figura 4-37). Isso se deve a alta temperatura e baixa viscosidade para distância próxima ao maçarico, o que propicia o aumento da taxa de crescimento.



**Figura 4-37.** Gráfico da evolução do tamanho dos agregados em relação à distancia alvo-maçarico.

No estudo da influência da distância usando-se a técnica de microscopia eletrônica, observou-se um aumento na dimensão dos agregados com o aumento da distância alvo-maçarico. Essa mesma tendência também foi observada no SAXS , porém com uma menor dimensão da flutuação da densidade. Isto ocorre devido ao SAXS considerar não só o mesmo intervalo de tamanho de partículas observadas por microscopia eletrônica, mas também a flutuação da densidade no interior dos agregados, Como a dimensão das partículas coletadas a distância alvo-maçarico de 5 mm é de 13 nm, o que coincide com os valores encontrados nas distribuições do tamanho das partículas médias por SAXS, acredita-se que o espalhamento é também resultado de partículas primárias com tamanho médio da ordem de 10 nm no interior dos agregados.

#### 4.4 Modelo de crescimento das partículas SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> pelo processo VAD.

Baseados nos resultados de caracterização por SAXS, MEV e MET, o crescimento das partículas de SiO<sub>2</sub> em chama de oxi-hidrogênio pelo processo VAD, ocorre inicialmente com a nucleação, envolvendo mudança de fase vapor para líquido, onde os núcleos com raios maiores que o raio crítico se desenvolvem através da colisão pelo movimento Browniano (1), que ao entrar no foco da chama, onde a temperatura é elevada (~2600° C), o efeito do tamanho muito pequeno torna mais sensível à temperatura aumentando a fusão das partículas, que coalescem formando partículas maiores chamado partículas primárias (2) (Figura 4-38).

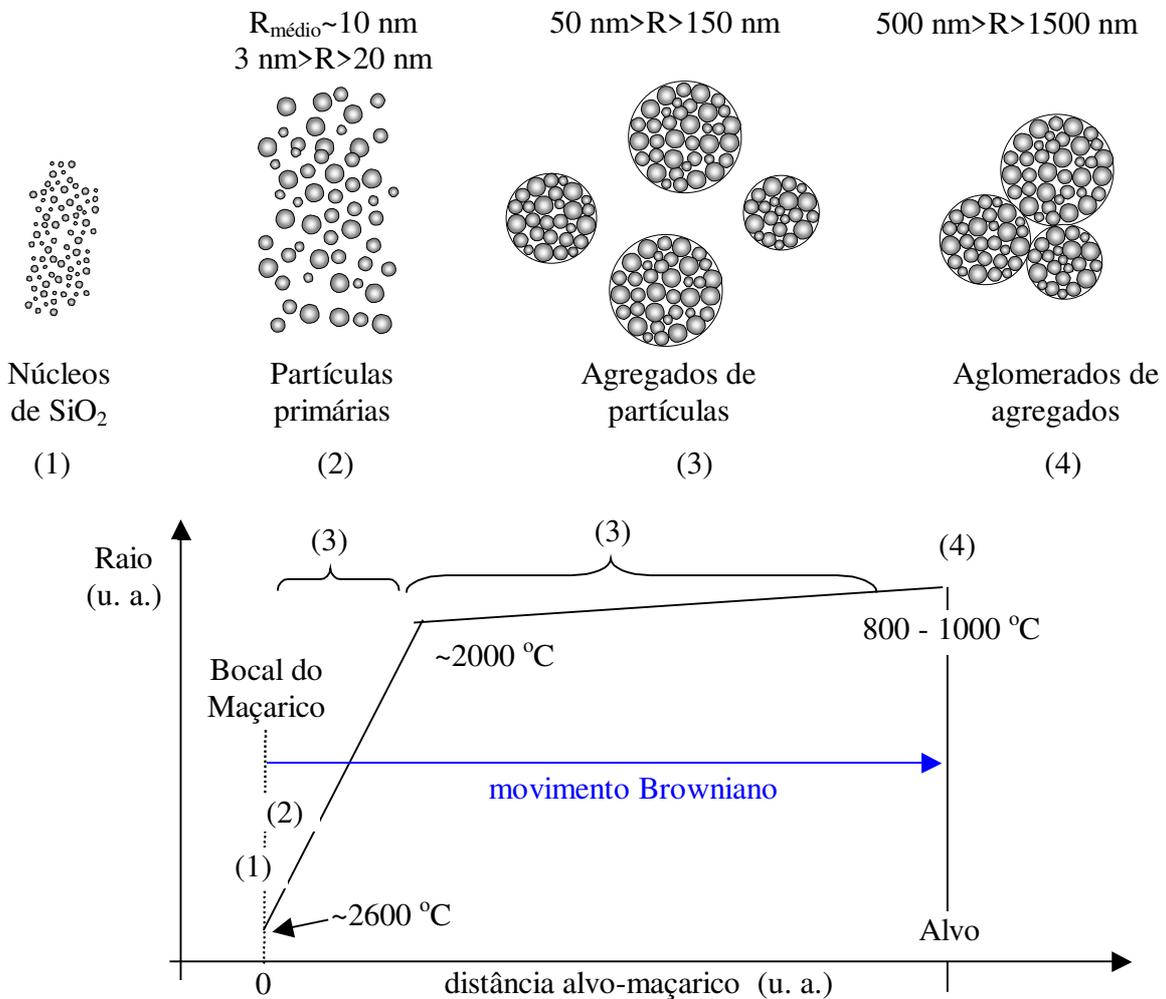
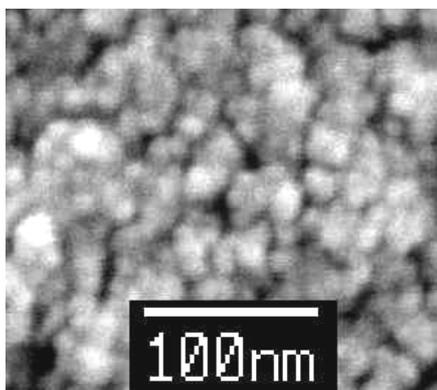


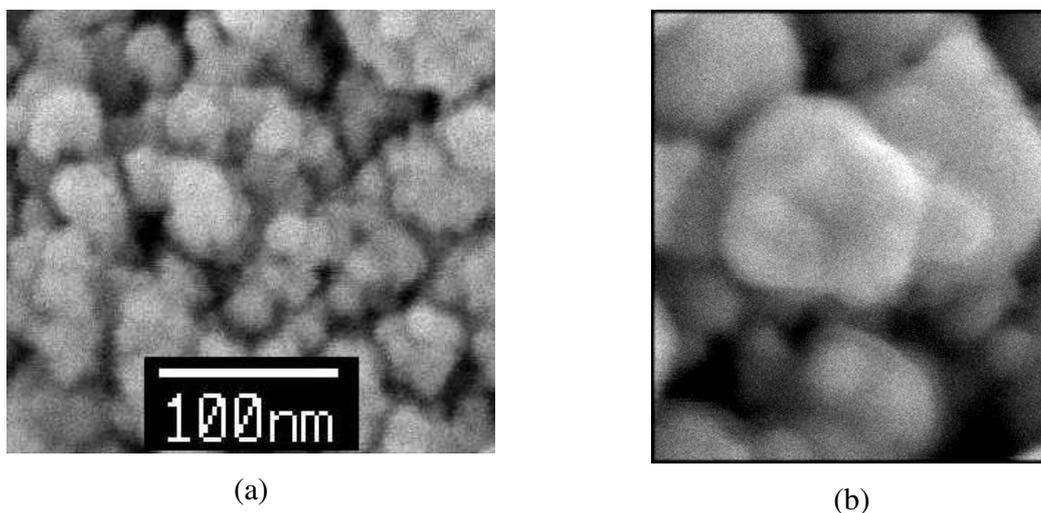
Figura 4-38. Modelo da evolução das partículas de SiO<sub>2</sub>

Na micrografia do MEV, observam-se partículas primárias com diâmetro de 10 nm, e também, partículas em fase de coalescimento para formar partículas maiores (2), como mostra a Figura 4-39



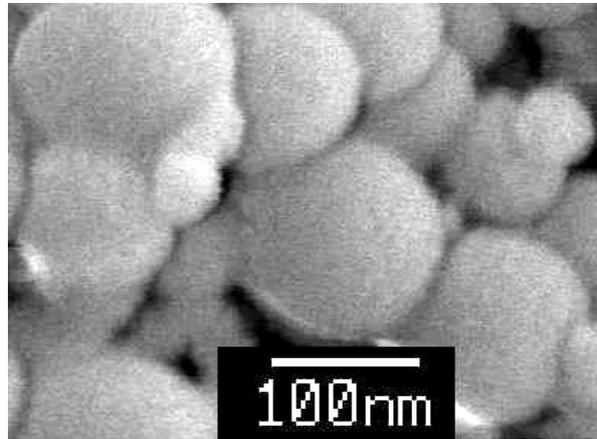
**Figura 4-39.** Micrografias das partículas primárias e a formação dos agregados.

Estas partículas maiores continuam a sofrer movimento Browniano, e colidem, formando agregados de diversos tamanhos (3), devido a variação da temperatura na chama (figura 3).



**Figura 4-40.** Formação dos agregados de partículas primárias., a) vista geral, b) em detalhe.

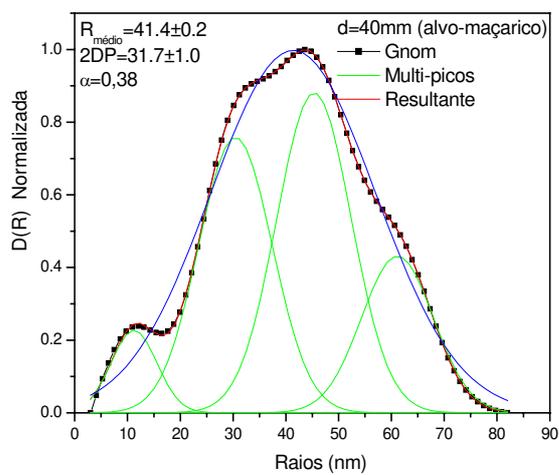
Que por sua vez os agregados podem formar agregados esféricos com superfície lisa (Figura 4-41), devida alta temperatura da chama (~2000 °C).



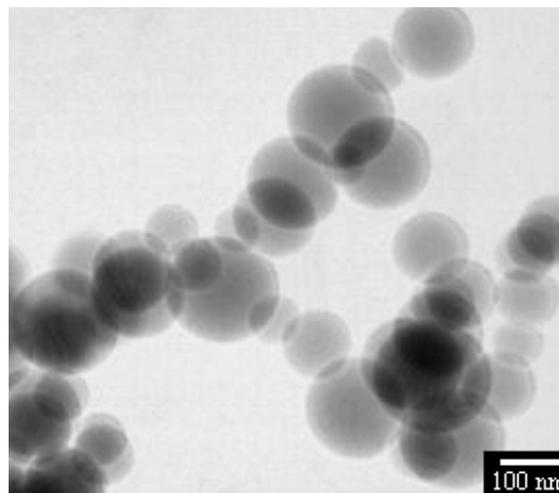
**Figura 4-41.** Micrografias dos agregados de partículas.

Por sua vez os agregados sólidos continuam a colidir, formando “clusters” tipo cacho de uva conhecido como aglomerado (4), Urich (1984).

De acordo com os resultados de SAXS, a distribuição dos tamanhos de partículas com os tamanhos de partículas compreendidos entre 3 a 80 nm da preforma porosa pura, um pico modal pode ser observado com tamanho médio em torno de 10 nm (Figura 4-42a), onde na imagem do TEM não é possível observar (Figura 4-42b), isto indica que este valor médio encontrado por SAXS é das partículas primárias no interior dos agregados, e o espalhamento de SAXS pode ser devido ao vazios entres as partículas primarias no interior dos agregados.



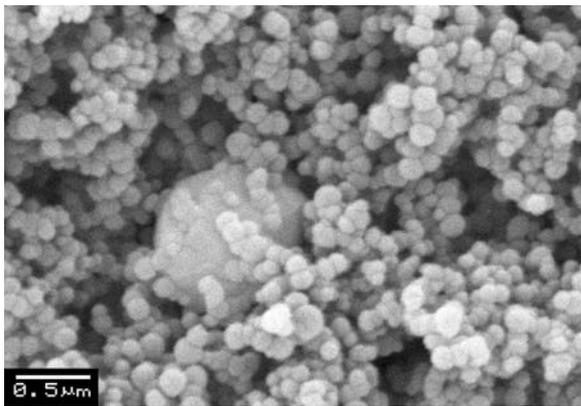
(a)



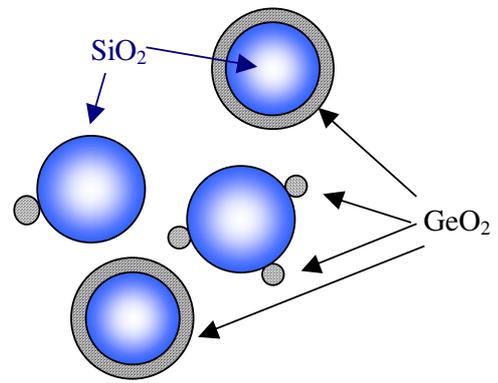
(b)

**Figura 4-42.** Partículas coletadas a uma distância alvo-maçarico de 40 mm: (a) Distribuição do tamanho de partículas dos dados de SAXS, (b) micrografia do TEM.

Para preforma  $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ , vapor de germânio em contacto com a superfície dos agregados de sílica, quando a temperatura da superfície dos agregados da preforma for menor que  $500^\circ \text{C}$  pode ser formar  $\text{GeO}_2$  cristalino, que pode ter uma dimensão da ordem de uma grandeza maior que o tamanho das partículas de  $\text{SiO}_2$ , conforme a figuras 5. Quando a temperatura da superfície dos agregados da preforma for maior que  $500^\circ \text{C}$ , provavelmente pode formar partículas de  $\text{GeO}_2$  adjacente à partícula de sílica, e estas partículas de  $\text{GeO}_2$  podem formar uma camada cobrindo os agregados de sílica (figura 6b).



(a)



(b)

**Figura 4-43.** (a) GeO<sub>2</sub> cristalino na preforma porosa. (b) formação da camada de GeO<sub>2</sub> sobre o agregado de sílica

## Capítulo 5

### Conclusões

O entendimento dos parâmetros relacionados à síntese de nanopartículas pelo processo de deposição fase vapor VAD, e a sua correlação com as suas propriedades estruturais e morfológicas mostrou ser de vital importância para o controle e otimização das propriedades de fabricação de preformas porosas de sílica pura e sílica-germânia. As contribuições mais relevantes obtidas nesta pesquisa foram:

- (1) Os parâmetros de processamento, ângulo e distância alvo-maçarico, e a razão da mistura de gases  $H_2/O_2$  têm grande influência na síntese das nanopartículas, tanto nas propriedades macroscópicas, quanto microscópicas da preforma porosa. A razão  $H_2/O_2$  também influencia na taxa de deposição do material usado para dopagem, o  $GeO_2$ , de modo que quanto mais redutora for a chama, menor a taxa de deposição do  $GeO_2$ .
- (2) Através do controle dos parâmetros de deposição, é possível minimizar a flutuação da densidade eletrônica da preforma porosa, controlando o tamanho e a distribuição dos agregados de nanopartículas, possibilitando aplicações em tecnologia de nanopartículas, fotônica, e em fibras ópticas de alta transparência.

- (3) O material utilizado no dispositivo para a coleta de nanopartículas de sílica pelo método VAD tem influência no tamanho e na distribuição de nanopartículas e de seus agregados. O material depositado no dispositivo confeccionado em metal apresentou menor tamanho médio de partículas em relação ao dispositivo feito em sílica vítrea, formando sistemas monodispersos, para distâncias alvo-maçarico menores que 25 mm.
- (4) Na deposição de preforma porosa de sílica-germânia ( $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ), a germânia incorporada na forma cristalina aparece geralmente na forma de “clusters”, transformando-se em “clusters” de germânia amorfa na consolidação da preforma porosa. Esses “clusters” são um dos principais responsáveis pelo espalhamento e flutuação da densidade eletrônica na preforma  $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$ .
- (5) De acordo com o modelo de formação da nanopartículas de sílica pura , inicialmente os núcleos de sílica crescem formados por partículas primarias com raio entre 20 a 50nm próximo ao bocal do maçarico, estas partículas primarias colidem formando agregados porosos esféricos(raio entre 50 a 150 nm), e estes agregados esféricos colidem formando tipo cachos de uva (raio entre 500 a 1500 nm).
- (6) No modelo de formação da Germânia , temos a formação de camadas de germânia sobre os agregados de sílica, e formação de germânia cristalina com dimensão da ordem de  $1\mu\text{m}$ .

## **Capítulo 6**

### **Sugestões para trabalhos futuros**

- Estudar a porosidade dos agregados através da técnica de caracterização tais como porosímetro a gás.
- Avaliar o tamanho da distribuição dos nanoporos dos agregados, através da injeção de alguns gases que possa variar a diferença da densidade entre as partículas primárias e os vazios.

## Referências Bibliográficas

- Alves, O. L. Tecnologia nas áreas de ciência, <http://www.comciencia.br>, 2002.
- Becker, M.F., Brock, J. R., Cai, H., Henneke, D. E., Keto, J. W., Lee, J., Nichols, W. T., Glicksman, H. D. Metal Nanoparticles Generated by Laser Ablation, NanoStructured Materials, v. 10 (5), p. 853-863, 1998
- Brill, O. L., Weil, C. G., Schmidt, P. W. Determination of particle-diameter distributions in silica and gold suspensions. Journal of Colloid and Interface Science, v.27 (3), p.479-492, 1968.
- Cai, H., Chaudhary, N., Lee, J., Becker, M. F., Brock, J. R., Keto, J. W. Generation of metal nanoparticles by laser ablation of microspheres, Journal of Aerosol Science, v.29 (5,6) p.627-630, 1998.
- Chida, K., Nakahara, M., and Inagaki, N. Improvement in VAD Optical Fiber Preform Fabrication System. Review of the Electrical Communication Laboratories, v.32, n.3, p.395-403, 1984.
- Cho, J. and Choi, M. Determination of number density, size and morphology of aggregates in coflow diffusion flame using light scattering and local sampling. Journal Aerosol Sci., v.31 (9), pp.107-109, 2000.
- Chung, S. L. and Katz, J. L. Formation of particles in a h-2-o-2 counterflow diffusion flame doped with  $\text{SiH}_4$  or  $\text{SiCl}_4$ . Combustion and Flame, v.61 (3), p.271-284, 1985
- Cuevas, R. F., Gusken, E., Sekiya, E. H., Ogata, D. Y., Torikai, D., Suzuki, C. K. Effect of  $\text{H}_2/\text{O}_2$  ratio on the  $\text{GeO}_2$  concentration profile in  $\text{SiO}_2$ :  $\text{GeO}_2$  glass preform prepared by vapor-phase axial deposition, Journal of Non-Crystalline Solids, v.272, p.252-256, 2000.

- Cullity, B. D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. California, USA, 1967, p.514.
- Dobbins, R. A. and Megaritis, C. M. Morphology of flame generated soot as determined by thermophoretic sampling. Langmuir, v.3, p.245,1987.
- Duran, N. e Azevedo, M. M. M. Rede de pesquisa em nanobiotecnologia. <http://www.comciencia.br>, 2002.
- Edahiro, T., Kawachi, M., Sudo, S., Takata, H. OH-ion Reduction in VAD Optical Fibers, Electronics Letters, 15(16), pp 482-483, 1976.
- Exner, H. E. Scanning electron Microscopy. ASTM E 989-92, Standard practice for scanning electron microscopy performance characterization, Philadelphia, p.89-102,1992
- Feigin, L. A. and Svergun, D. I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New York, Plenum Press, 1987, 320p.
- Flower, W. L. and Hurd, A. J. In situ measurement of flame-formed silica particles using dynamic light-scattering. Journal Applied Optics, v.26, p.2236-2239, 1987.
- Glatter, O. A new method for the evaluation of small-angle scattering data, Journal Appl. Cryst. 10, p. 416-421, 1977.
- Glatter, O. Determination of particle-size distribution-functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method. Journal of Applied Crystallography, v.13, p.7-11, 1980.
- Glatter, O. and Kratky, O. Small Angle X-Ray Scattering. London, Academic Press, 1982, 510p.
- Goldestein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, Jr. A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 2<sup>th</sup> Edition. p.805, 1992.
- Goutaland, F., Kuswanto, H., Yahya, A., Boukenter, A., Ouerdane, Y. High blue power influence on the visible emissions of Er<sup>3+</sup>-doped germanosilicate optical fibres. Optics Communications, v. 170, p. 235-239, 1999
- Guinier, A., Fournet, G. Small-Angle Scattering of X-Rays. New York, John Wiley & Sons. Inc., 1955, 218p.
- Guinier, A., Texture and Line-Broadening Analysis –SAS, Internatioan Tables for X-ray Crystallography V.III, cap5, The Kynoch Press, England, 1968, p 324.

- Gusken, E. Estudo de preformas de sílica-germânia VAD para fibras ópticas por FRX e EXEFS. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 77 p. Dissertação (Mestrado).
- Hayashi, S., Ariake, Y., Arahori, T., Nakamura, T., Nanjoh, T., and Shigematsu, T. The development of synthetic silica glass by the VAD method. *The Sumitomo Search*, v. 44, p. 285-296, 12-1990.
- Hetherington G., Jack, K. H., Water in vitreous Silica, *Physics and Chemistry of Glass* vol.3 (4), 1962.
- Hung, Cheng-Hang., Miguel, P. F., and Katz, J. L. Formation of mixed oxide in flame: Part II.  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , *Journal Materials Research*, v.7(7), p.1870-1875, 1992.
- Hurd, A. J. and Flower, W. L. In situ growth and structure of fractal silica aggregates in a flame. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.122, p.178-192, 1988.
- Hyeon-Lee, J., Beaucage, G., Pratsinis, S. E., and Vemury, S. Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-ray Scattering, *Langmuir*, v.14(20), p. 5751-5756, 1998.
- Iskandar, F., Mikrajuddin, and Okuyama, K. Controllability of Pore Size Porosity on Self-Organized Porous Silica Particles. *Nano Letters*, v.2 (4), p. 389-392, 2002
- Iskandar, F., Mikrajuddin, and Okuyama, K. In Situ Production of Spherical Silica Particles Containing Self-Organized Mesopores. *Nano Letters*, v.1 (5), p. 231-234, 2001
- Izawa, T.; Sudo, S. *Optical Fibers: Materials and Fabrication*. KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1987, 186p.
- Jenkins, R., Vries, J. L. de, *Practical X-ray spectrometry*, Philips Technical Library, Springer – Verlag New York Inc. second edition, p,190, 1969
- Juang, C.B., Cai, H., Becker, M. F., Keto, J. W., and Brock, J. R. Synthesis of nanometer glass particles by pulsed-laser ablation of microspheres. *Applied Physics Letter*, v.65(1), p. 40-42, 1994
- Katahata, T. and Kajimoto, T. Synthetic Silica Glass Components Used in Apparatuses for Manufacturing LSI Devices. *The Sumitomo Search*, n<sup>o</sup> 52, 1993.
- Kawachi, M., Sudo, S., Edahiro, T. Threshold Gas Flow Rate of Halide Materials for the Formation of Oxide Particles in the VAD Process for Optical Fiber Fabrication, *Japanese Journal of Applied Physics*, v.20, p. 709-712, 1981.

- Kawachi, M.; Sudo, S.; Shibata, N. And Edahiro, T. Deposition Properties of SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> Particles in the Flame Hydrolysis Reaction for Optical Fiber Fabrication. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 19(2), p. L69-L71, 1980.
- Kawachi, M.; Sudo, S.; Shibata, N. And Edahiro, T. Deposition Properties of SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> Particles in the Flame Hydrolysis Reaction for Optical Fiber Fabrication. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 19(2), p. L69-L71, 1980.
- Kellermann, G., Vicentin, F., Tamura, E., Rocha, M., Tolentino, H. The Small-Angle X-ray Scattering Beamline of the Bazilian Synchrotron Light Laboratory. *Journal. Applied. Crystallography*, v.30, p. 880-883, 1997.
- Lee, D. and Choi, M. Control of Size and Morphology of Nano Particles Using CO<sub>2</sub> Laser During Flame Synthesis, *Journal Aerosol Science*, v.31 (10), p. 1145-1163, 2000.
- Li, T. *Optical Fiber Communications*, v.1 Fiber Fabrication, Academic Press, Inc., Orlando, 1985 p.352.
- Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York and London, 1994, p.785
- Lines, M.E. Can the minimum attenuation of fused silica be significantly reduced by small compositional variations? I. Alkali metal dopants *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.171,p.209-218, 1994
- Manabu, K., Nishikawa, H., Ohki, Y., Hama, Y. Various bonding forms of OH in hydrogen-treated silica. *J. Appl. Phys*, v.74, n.4, p.2378-2380, 1993
- Miller, T. J., Potkay, E. and Yuen, M. J. Review of Chemistry and Mechanisms of Deposition for Optical Waveguide Fabrication by Vapor-Phase Deposition Fom a Combustion Flame. *AIChE Symposium Series*, v88, p.1-11, 1987.
- Nani, S. Vantagem e riscos da nonotecnologia ao meio ambiente. <http://www.comciencia.br>, 2002.
- Niizeki, N., Inagaki, N., Edahiro, T. Vapor-Phase Axial Deposition Method, *Optical Fiber Communication*, V.1, Academic Press, Inc., 1985, p.97-177.
- Ono, E., *Anais do II COBEF Uberlandia MG*, aceito para publicação, 2003
- Ortiz, L. e Barata, G. Aplicação tecnológicas dependem de investimento privados. <http://www.comciencia.br>, 2002.

- Payne, K. G., Weinberg, F. J. A preliminary investigation of field induced ion movement in flame gases and its applications, Proc. Roy. Soc. A250, p.316, 1959
- Porai-Koshits, E. A. Glass: Science And Technology, V. 4A, Academic Press, Inc., 1990, cap.5 Small\_Angle X-Ray Scattering, p. 231-266.
- Pratsinis, S. E. Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders. Prog. Energy Combust. Science, v. 24, p. 197-219, 1998.
- Pratsinis, S. E. Flame Synthesis of Nanosize particles: Precise Control of Particles Size. Journal Aerosol Sci., v. 27, Suppl.1, p. 5153-5154, 1996b.
- Pratsinis, S. E., Vermury, S. Particle formation in gases: a review. Powder Technology, v.88, p.267-273, 1996a
- Rabinovich, E. M Review Preparation of glass by sintering. Journal of Material Science, v.20, p. 4259-4297, 1985.
- Rao, M. M., Kiran, P. S. A Model for Estimating the Peak Attenuation Due to OH in an Optical Fiber, Technology Letters, 19(4), pp 310-312, 1998.
- Reed, G. T., Kewell, A. K. Erbium-doped silicon and porous silicon for optoelectronics. Materials Science & Engineering, B40, p. 207-215, 1996.
- Saito, K., Kakiuchida, H., Ukushima, A.J. Investigation of the origin of the Rayleigh scattering in SiO<sub>2</sub> glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 222, pp 329-334, 1997.
- Sakagushi, S., Todoroki, S. Rayleigh scattering of Silica Core Optical Fiber After Heat Treatment, Applied Optics, v.37 (33), p. 7708-7711, 1998.
- Sakagushi, S., Todoroki, S., Murata, T. Rayleigh scattering in Silica Glass with Heat Treatment, Journal of Non-Crystalline Solids, v.220, p. 178-186, 1997.
- Sakagushi, S., Todoroki, S., Shibata, S. Rayleigh scattering in Silica Glasses, Journal American Society, 79(11), pp 2821-2824, 1996.
- Sanada, K., Shiota, T., Inada, K. Studies of the Chemical Kinetics on the Vapor Phase Axial Deposition Method. Journal of Non-Crystalline Solids, 188, p. 275-285, 1995.
- Savergun, D. I. Mathematical Methods in Small-Angle Scattering Data Analysis. Journal Applied Crystallography, v.24, pp485-492, 1991.
- Schaefer, D. W., Hurd, A. J. Growth and structure of combustion aerosol-fumed silicas. Aerosol Science and Technology, v.12 (4), p. 876-890, 1990.
- Scion Corporation, Inside Sion Image for Windows, <http://www.scioncorp.com> , 2002

- Sekiya, E. H. Estudo d processo de deposição e consolidação da preforma de sílica vítrea para fibras óticas pelo método VAD, Tese de Doutorado, FEM/UNICAMP, 2001.
- Sekiya, E.H., Neto, E. A. F., Tomiyama, M., Jacon, R. H. B., Suzuki, C. K. Efeito da temperatura na dimensão dos agregados de nano-partículas de sílica para fibras óticas analisadas por MEV. Anais do Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul – Sulmat 2002, 2002.
- Semenyuk, A.V. and Svergun, D. I. GNOM- a Program Package for Small-Angle Scattering Data Pocessing. Journal Applied Crystallography, v24, pp 537-540, 1991.
- Semenyuk, A.V. and Svergun, D. I. GNOM- a Program Package for Small-Angle Scattering Data Pocessing. Journal Applied Crystallography, v24, pp 537-540, 1991.
- Shibata, S., Fukui, Y., Oonishi, T., Yano, T., and Yamane, M. Intrinsic Optical Losses of GeO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses for Optical Fibers, Optical Fibers Technology, v.3, p.90-95, 1997.
- Singhal, A. Skandan, G., Wang, A., Glumac, N. and Kear, B. H. Minimizing aggregation effects in flame synthesized nanoparticles. Spricta Mater., v.44, p.2203-2207, 2001.
- Singhal, A. Skandan, G., Wang, A., Glumac, N., Kear, B. H and Hunt, R. D. On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis. NanoStructured Materials, v.11(4), p.545-552, 1999.
- Suzuki, C.K., Torikai, D. Vitreous silica processing by vapor-phase deposition for optical fiber preform, Radiation Effects and Defects in Solids, v. 147, p.55-63, 1998.
- Suzuki, T. Chiba, A. and Yano, T. Interpretation of Small Angle X-ray Scattering from Starch on the Basis of Fractals, Carbohydrate Polymers, v.34, p. 357-363, 1997.
- Svergun, D. I. Determination of the Regularization Parameter in Indirect-Transform Methods Using Perceptual Criteria. Journal Applied Crystallography, v25, pp495-503, 1992.
- Svergun, D. I., Semenyuk, A. V., and Feigin, L. A. Small-Angle-Scattering-Data Treatment by the Regularization Method. Acta Crystallography, A44, pp 244-250, 1988.
- Svergun, D.I. and Semenyuk, A. Gnon- Small-Angle Scattering Data Processing Using the Regularization Technique. Manual Gnom, 1999, Institute of Crystallography, Russian Academy of Science, [www.embl-hamburg.de](http://www.embl-hamburg.de).
- Tajima, K. Low-Loss Optical Fibers, New Technologies, v.10 (6), p. 109-113, 1998.

- Tsai, H., Greif, R., and Wu, C. K. A Study of thermophoretic transport and flame hydrolysis deposition with application to the manufacture of optical wave guides. *Journal of Materials Processing & Manufacturing Science*, v. 4, p. 299-321, 1996.
- Tomaru, S. Kawachi, M. Yasu, M. and Edahiro, T. Fabrication of the VAD Single-Mode Fibers, *The Transactions of the IECE of Japan*, v.E65(12), p.717-722, 1982.
- Tomiyama, M. Cuevas, R. F. Sekiya, E. H., Suzuki, C. K. Morphological analysis of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flame-Synthesized nanostructured silica glass. 1<sup>st</sup> Brazil-MRS Meeting- Current Trends in Nanostructured Materials and Systems, July, 2002, 2002c
- Tomiyama, M., Cuevas, R. F., Gusken, E., Ono, E., Gusso, P. L., Shinohara, A. H., Sekiya, E. H., Kellermann, G., Torriani I. L., Suzuki, C. K. Study of heterogeneities in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> preform by SAXS. Activity Report 2001, LNLS, p. 309-310, 2001.
- Tomiyama, M., Cuevas, R. F., Sekiya, E. H., Guzzo, P. L., Shinohara, A. H., Suzuki, C. K. Application of SAXS to VAD silica preform towards the development of very transparent next generation optical fiber, XII International Conference on Small-Angle Scattering, Venice-Italy Aug. 2002
- Tomiyama, M., Cuevas, R. F.; Gusken, E.; Sekiya, E. H., Suzuki, C. K. Estudo do efeito da razão de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> da preforma porosa dopada e pura preparada pelo processo VAD através do SAXS. 13<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários – LNLS – Campinas – SP, fevereiro de 2003.
- Tomiyama, M., Ogata, D. Y., Sekiya, E. H., Torikai, D. e. Suzuki, C. K. Estudo dos parâmetros do processo VAD na obtenção de preformas para fibras ópticas. Parte I: Sílica de alta pureza. Anais do Congresso em Ciência de Materiais da Região Sul – Sulmat 2000. CD-Rom (2000) p. 180.
- Tsujikawa, K., Ohashi, O., Shirai, K. and Takeda, M. Effect oh Thermal Treatment on Rayleigh Scattering in Silica-Based Glasses, *Electronics Letters*, v.31(22), p1940-1941, 1995.
- Ulrich, G. D. and Subramanian, N. S. Particle Growth in Flames III. Coalescence as a Rate-Controlling Process. *Combustion Science and Technology*, v. 17, p. 119-126, 1977.
- Ulrich, G. D. Flame Synthesis of Fine Particles. *Chemical & Engineering News*, v.68, n.8, p.22-29, 1984.
- Ulrich, G. D. Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames. *Combustion Science and Technology*, v. 4, p. 47-57, 1971.

- Ulrich, G. D., Milnes, B. A., and Subramanian, N. S. Particle Growth in Flames. II: Experimental Results for Silica Particles. *Combustion Science and Technology*, v. 14, p. 243-249, 1976.
- Ulrich, G. D., Riehl, J. W. Aggregation and growth of sub-micron oxide particles in flame. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 87, p. 257-265, 1982.
- Vemury, S., Kibbey, L., Pratsinis, S. E. Electrically controlled flame synthesis of nanophase TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> powders. *Journal Materials Research*, v.12, p.1031, 1997.
- Vemury, S., Pratsinis, S. E. Corona-assisted flame synthesis of ultrafine titania particles. *Applied Physics Letters*, v.66, p.3267, 1995.
- Verhoeven, J.D. Scanning Electron Microscopy, *Metal Handbook*, v. 9, 9<sup>th</sup> Edition, p.490-515, 1985.
- Vonk, C. C. 2 methods for determination of particle-size distribution functions by means of small-angle x-ray-scattering. *Journal of Applied Crystallography*, v.9, p.433-440, 1976.
- Wooldridge, M, S. Gas-Phase Combustion Synthesis of Particles. *Prog. Energy Combust. Science*, v. 24, p. 63-87, 1998.
- Wu, J.J., Nguyen, H.V., Flagen R.C. A method for the Synthesis of submicron particles. *Langmuir*, v.3 p. 266-271, 198.

## Anexo

### Anexo 1. Procedimento para executar o programa GNOM conforme o manual, Svergun (1999)

GNOM --- Version 4.4

Please select the first data file name

Working directory: c:\Gnom\Dat

File to be opened: Sd40-05.dat

Output file: Sd40-05.out

No of start points to skip: 5

Run title: q Sd50-05.dat erro

Number point in the run is 110

Input date, second file: none

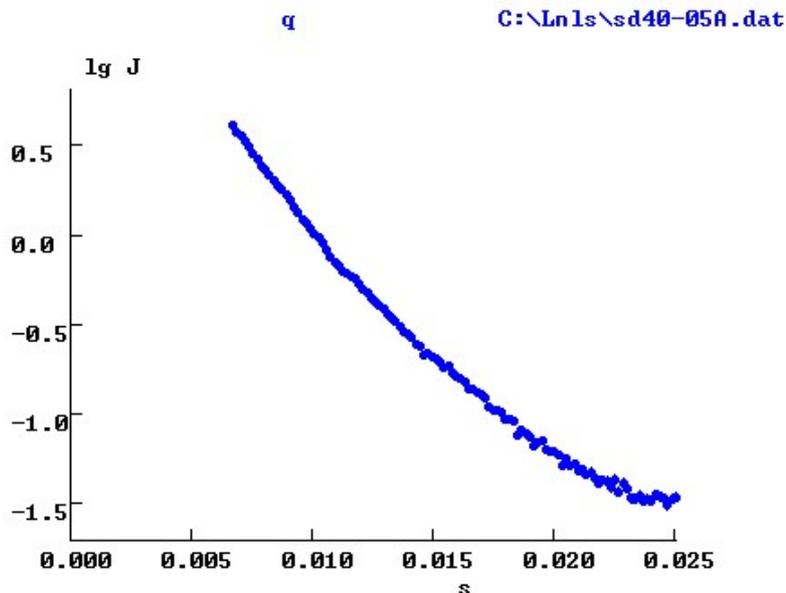
No of end point to omit: 0

Total number of input data points read is 110

Angular range as read: from 0.00674 to 0.02510

Angular scale (1/2/3/4) 1

Plot input data (y/n) yes



\*\*\* Input file(s) : Sd40-05.dat  
 28-Oct-2002 16:09:33 Press CR to continue

Grafico de SAXS experimental, Intensidade & q

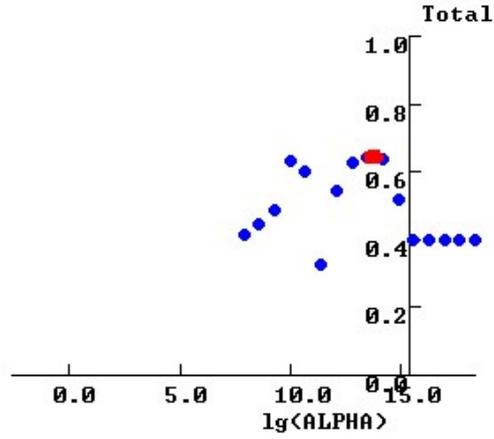
File containing expert parameters; None  
 Kernel already calculated (Y/N) No  
 Type system (0/1/2/3/4/5/6) 1  
 Zero condition at r=rmin (Y/N) Yes  
 Zero condition at r=rmax (Y/N) yes

Polydisperse system of spheres

$R_{\min}$  for evaluating  $p(r)$ : 10 Å  
 $R_{\max}$  for evaluating  $p(r)$ : 800 Å  
 Warning:  $D_{\max} * q_{\min} = 5.391$  is greater than  $\pi$   
 Number of points in real space: 81

Initial ALPHA

Evaluating grid of estimates. Please wait ...  
 \*\*\* Golden section search to maximize estimate \*\*\*  
 \*\*\* The ALPHA value is found to be 0.632E+14 \*\*\*



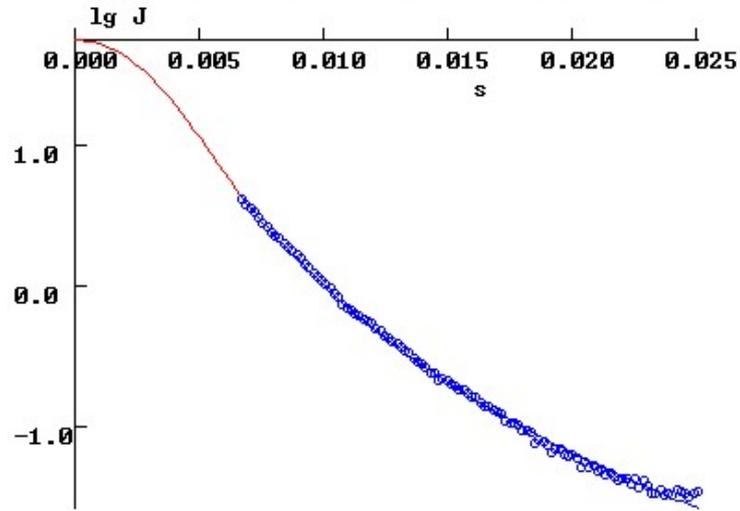
28-Oct-2002 16:11:55

Press CR to continue

Alpha	Discrp	Oscill	Stabil	Sysdev	Positv	Valcen	Total
0.631E+14	1.4434	1.0445	0.0238	0.3486	1.0000	0.9074	0.64519

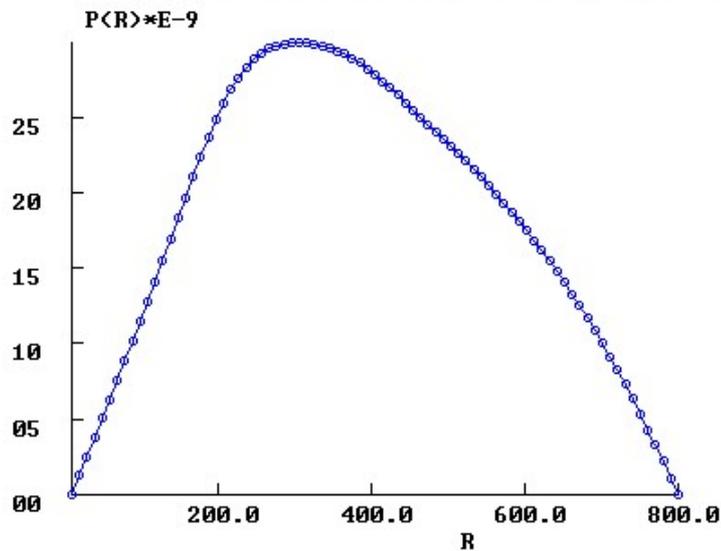
Plots Result

Input file(s) : Sd40-05.dat \*\*\* JOB = 1  
Reciprocal space: Rg = 445.27 , I(0) = 0.



ALPHA: 0.632E+14 Rmin = 10.00 Rmax = 800.00 TOTAL: 0.64  
28-Oct-2002 16:12:28 Press CR to continue

Input file(s) : Sd40-05.dat \*\*\* JOB = 1  
Real space: Rg = 446.07 , I(0) = 0.5648E



ALPHA: 0.632E+14 Smin = 0.0067 Smax = 0.0251 TOTAL: 0.64  
28-Oct-2002 16:13:03 Press CR to continue

Final results

Parameter	DISCRP	OSCILL	STABIL	SYSDEV	POSITV	VALCEN
Weight	1.000	3.000	3.000	3.000	1.000	1.000
Sigma	0.300	0.600	0.120	0.120	0.120	0.120
Ideal	0.700	1.100	0.000	1.000	1.000	0.950
Current	1.443	1.045	0.024	0.349	1.000	0.907
-----						
Estimate	0.002	0.991	0.961	0.000	1.000	0.882

Angular range : from 0.0067 to 0.0251

Real space range : from 10.00 to 800.00

Highest ALPHA (theor) : 0.244E+19           JOB = 1

Current ALPHA : 0.632E+14   Rg : 0.445E+03   I(0) : 0.565E+02

Total estimate : 0.645 wich is a **REASONABLE** solution

Select one of the following options

- CR            –     to accept the solution and EXIT
- (New Alpha) –     to manually change ALPHA
- 1, 2, 3, 4, 5, 6 –   to change weight/sigma of PARAMETRS
- 7            –     to maximize a new total
- 8            –     to replot the Solution