

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Daniela Yuri
Ogata E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 27/07/01


ORIENTADOR

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

**Síntese e caracterização de preformas de
sílica-germânia obtidas por deposição
fase-vapor (VAD)**

Autor : **Daniela Yuri Ogata**
Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

66/01

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

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

**Síntese e caracterização de preformas de
sílica-germânia obtidas por deposição
fase-vapor (VAD)**

Autor : Daniela Yuri Ogata

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

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, 27 de julho de 2001
S.P. - Brasil**

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

Og1s Ogata, Daniela Yuri
 Síntese e caracterização de preformas de sílica-germânia
 obtidas por deposição fase-vapor (VAD) / Daniela Yuri
 Ogata. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

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

 1. Sílica vítreo. 2. Fibras óticas. 3. Vapor - Deposição.
 4. Raios X – Espalhamento a baixo ângulo. 5. Raios X –
 Difração. 6. Espectroscopia de fluorescência. 7.
 Microscopia eletrônica de varredura. I. Suzuki, Carlos
 Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
 de Engenharia Mecânica. III. Título.

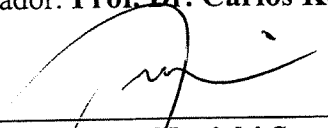
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

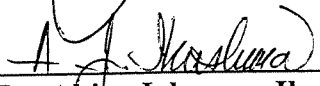
**Síntese e caracterização de preformas de
sílica-germânia obtidas por deposição
fase-vapor (VAD)**

Autor : **Daniela Yuri Ogata**

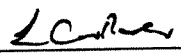
Orientador: **Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki**



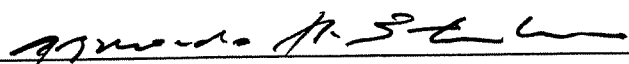
Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente
UNICAMP / FEM / DEMA / LIQC



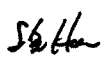
Prof. Dr. Akira Johannes Ikushima
Toyota Technological Institute, Japan



Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa
UNICAMP / IFGW



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



Prof. Dr. Sérgio Tonini Button
UNICAMP / FEM

Campinas, 27 de julho de 2001.

4665700

Dedicatória:

*Dedico este trabalho à minha mãe,
meus familiares, amigos
e a João Antonio Zavarize (meu querido marido).*

Agradecimentos

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

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, que me mostrou os caminhos a serem seguidos.
- Ao Prof. Dr. Armando Hideki Shinohara pelas discussões sobre as caracterizações por raios-X e também pela amizade.
- Aos amigos do Laboratório do ciclo integrado de Quartzo (LIQC), Alberto Shimahara, Carlos Q. Hiramatsu, Claudio R. Silveira, Delson Torikai, Edmilton Gusken, Eduardo Ono, Masahiro Tomiyama, Raul F. Cuevas, Rita H. B. Jacon, Rone C. Morales, Paulo H. Godoy, Wanderley Mendes e principalmente a Edson H. Sekiya pelos momentos agradáveis, ajuda nos momentos difíceis e paciência durante todo o tempo em que estivemos juntos.
- Ao Prof. Hiroshi Shimizu e Prof. Dr. Eichiro Matsubara pelo apoio durante a estada no Japão.
- A todos os professores e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.
- Aos meus pais e irmãos pelo incentivo em todos os momentos da minha vida, mesmo à distância.
- À meu marido João Antonio Zavarize, seus familiares e meus amigos pela compreensão e ajuda.
- Ao CNPq, FAPESP, FINEP-PADCTIII, SPRING-8, LNLS e X-Tal Core Fiber pelo suporte financeiro.

MUITO OBRIGADO!!!

*“ A ciência não é uma ilusão. Seria uma ilusão
acreditarmos que poderíamos encontrar em outro lugar
aquilo que ela nos pode dar”
(Sigmund Freud)*

Resumo

OGATA, Daniela Yuri. *Síntese e Caracterização de sílica-germânia obtida por deposição fase-vapor (VAD)*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 136 p. Tese (Doutorado).

Neste trabalho foram investigados os parâmetros que afetam a dopagem durante o processo de deposição fase-vapor (VAD) da preforma porosa, e a sua possível correlação com as propriedades da sílica-germânia, utilizando técnicas de caracterização, tais como, o espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados mostraram uma forte dependência de alguns parâmetros de deposição nas propriedades da preforma, particularmente a razão de gases H_2/O_2 , e a temperatura da superfície de deposição. Os parâmetros de deposição também afetam as flutuações na densidade eletrônica da preforma porosa na região de micron e sub-micron. Observou-se a deposição de germânia cristalina, que após a consolidação favorece a formação de “clusters” ricos em germânia. O entendimento dos parâmetros que afetam as propriedades da sílica-germânia abre perspectivas de grande relevância para introdução de inovações tecnológicas no processo, aplicado ao desenvolvimento de fibras ópticas de ultra-baixa atenuação óptica, e dispositivos para óptica não-linear.

Palavras chave

sílica-germânia, SAXS, deposição fase-vapor, VAD, propriedades estruturais.

Abstract

OGATA, Daniela Yuri. *Synthesis and Characterization of silica-germania obtained by vapor-phase deposition (VAD)*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 136 p. Tese (Doutorado).

This research reports the study of deposition parameters of VAD (Vapor-phase Axial Deposition) silica-germanium and their correlation with structural properties. Characterization studies were conducted by small-angle X-ray scattering (SAXS), X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The results show a strong correlation of deposition parameters and preform properties, particularly for H_2/O_2 ratios, and surface deposition temperatures. The deposition parameters also affect the electronic density fluctuation of porous preform in the range of micron and sub-micron order. Germania crystalline phase was observed in the soot preform. After consolidation process, the crystalline phase disappeared but nano-order “clusters” belonging to germania-rich domains were detected by anomalous small angle scattering using synchrotron radiation. The understanding of deposition parameters and their correlation with silica-germania properties opens relevant perspectives to develop new properties in silica-germania applied to an ultra-low attenuation optical fiber and non-linear optical devices.

Key words

Silica-germania processing, SAXS, vapor-phase deposition, VAD, structural properties.

Índice

<i>Lista de Figuras.....</i>	<i>iv</i>
<i>Lista de Tabelas.....</i>	<i>ix</i>
<i>Nomenclatura.....</i>	<i>x</i>
1 Introdução e objetivos.....	1
2 Fundamentos.....	4
2.1 Histórico da fibra óptica.....	4
2.2 A técnica de deposição fase-vapor.....	7
2.3 Microestrutura da preforma porosa.....	9
2.4 Espalhamento de raios-X à baixo ângulo.....	11
2.5 Espalhamento anômalo de raios-X à baixo ângulo.....	14
3 Metodologia Experimental.....	18
3.1 Preparação de amostras.....	22
3.1.1 Deposição da preforma porosa de sílica-germânia.....	22
3.1.2 Desidratação e consolidação.....	31
3.2 Caracterizações.....	33
3.2.1 Usinagem da Preforma Porosa.....	33
3.2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-X.....	34
3.2.3 Difração de raios-X.....	34

3.2.3.1	Levantamento da Curva de Calibração.....	35
3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	37
3.2.5	Espalhamento de raios-X à baixo ângulo	38
3.2.5.1	Detector de Cintilação	39
	Correção dos dados de SAXS utilizando o detector de cintilação	39
3.2.5.2	Calibração do detector PSPC.....	41
	Alinhamento do SAXS.....	44
	Calibração Angular	46
	Correção dos dados de SAXS utilizando o PSPC	47
3.2.6	Espalhamento anômalo de raios-X à baixo ângulo.....	48
3.2.6.1	Instrumentação.....	48
3.2.6.2	Determinação da distância amostra-detector.....	50
	Medidas Experimentais conduzidas no BL40B2 (Spring-8).....	53
3.2.6.3	Correção dos Dados.....	55
	Absorção	55
	Número de Fótons.....	59
3.2.7	Espalhamento de raios-X à ultra-baixo ângulo.....	61
4	Resultados e Discussões.....	64
4.1	Deposição de sílica-germânia.....	64
4.1.1	Efeito dos parâmetros de deposição	65
4.1.1.1	Geometria do Maçarico	65
4.1.1.2	Ângulo e distância entre o maçarico e o alvo	67
4.1.1.3	Razão de H ₂ /O ₂	68
4.1.1.4	Efeito do perfil de deposição	70
4.1.1.5	Efeito da temperatura da superfície de deposição.....	72
4.1.1.6	Deposição com Exaustor Interno à Câmara de Deposição.....	76
4.1.1.7	Deposição com capilar	78
4.2	Microestrutura.....	83
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	83
4.2.1.1	Tipos de Aglomeração.....	83

4.2.1.2	Efeito dos parâmetros de deposição	83
4.2.1.3	GeO ₂ cristalino	88
4.2.2	Espalhamento de raios-X à baixo ângulo	89
4.2.2.1	Equipamento convencional com detector de cintilação	90
4.2.2.2	Equipamento convencional com detector PSPC.....	92
4.2.2.3	Radiação Síncrotron	93
4.2.2.4	Espalhamento anômalo de raios-X à baixo ângulo	94
4.2.2.5	Espalhamento de raios-X à ultra-baixo ângulo	97
5	<i>Conclusões.....</i>	105
6	<i>Sugestões para Trabalhos Futuros.....</i>	108
	<i>Referências Bibliográficas</i>	109
	<i>Anexos.....</i>	121

Lista de Figuras

Figura 2-1. Influência dos dopantes no índice de refração [3].	6
Figura 2-2. Diagrama esquemático da deposição da preforma porosa VAD [38]	7
Figura 2-3 (a) Preforma porosa; (b) Preforma consolidada.	8
Figura 2-4. Dependência da temperatura do substrato na concentração de GeO_2 do sistema SiO_2 - GeO_2 [59].	9
Figura 2-5. Modelo proposto por Sudo da estrutura da sílica-germânia [7,59]	10
Figura 2-6. Esquema da formação de crescimento das partículas do soot [66]	10
Figura 2-7. Caracterizações e ordem de magnificação.	11
Figura 2-8. Gráfico de Hosemann para a determinação do tamanho médio das heterogeneidades [82].	14
Figura 2-9. Espalhamento de apenas um elemento da amostra.	15
Figura 2-10. Termos de dispersão anômala x Energia.	16
Figura 3-1. Diagrama do processo de deposição VAD.	20
Figura 3-2. Diagrama do processo de desidratação e consolidação.	21
Figura 3-3. Número de amostras preparadas pela tecnologia VAD no LIQC.	21
Figura 3-4. Deposição VAD e alguns dos principais parâmetros de fabricação.	22
Figura 3-5. Maçarico VAD.	23
Figura 3-6. (a) alvo tipo bola (antigo); (b) alvo tipo bastão; (c) alvo tipo bastão atual.	25
Figura 3-7. Instalação de exaustão interna à câmara de deposição.	25
Figura 3-8. Deposição utilizando capilar para a dopagem.	26
Figura 3-9. Câmara de deposição em escala laboratorial.	27
Figura 3-10. Linha de referência sobre a imagem adquirida em tempo real.	27

Figura 3-11. Dispositivo para posicionamento do maçarico VAD.....	28
Figura 3-12. (a) Válvulas para o controle da pressão nas linhas dos gases; (b) controladores de fluxo de massa.....	29
Figura 3-13. Borbulhador de vidro para tetracloreto projetado pelo LIQC.....	29
Figura 3-14. (a) Tanque criogênico; (b) tanque de O ₂	30
Figura 3-15.(a) Coifas para exaustão; (b) lavador de gases.....	30
Figura 3-16. Forno de Consolidação IKOMA.....	31
Figura 3-17. Efeito do processo de: (a) consolidação e (b) desidratação e consolidação, no perfil de dopagem da sílica-germânia [122].....	32
Figura 3-18. Processo de usinagem da preforma porosa.....	33
Figura 3-19: Equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios-X.....	34
Figura 3-20. (a) 100% soot de SiO ₂ (matriz); (b) 100% GeO ₂ cristalino (padrão).....	36
Figura 3-21. Difratogramas da mistura entre matriz de SiO ₂ e GeO ₂ cristalino.....	36
Figura 3-22. Curva de Calibração para determinação de GeO ₂ cristalino.....	37
Figura 3-23. Procedimento experimental para observação por MEV.....	38
Figura 3-24. Equipamento de SAXS do LIQC (DMax 2200, Rigaku Co.).....	39
Figura 3-25. (a) Detector de cintilação; (b) PSPC.....	39
Figura 3-26. Esquema das medidas de SAXS com detector de cintilação.....	40
Figura 3-27. Arranjo experimental para medidas de absorção utilizando fonte convencional de raios-X.....	41
Figura 3-28. Eletrônica ORTEC que controla o PSPC.....	42
Figura 3-29. Linearidade do PSPC.....	42
Figura 3-30. Curva Posição (mm) x Canal.....	43
Figura 3-31. Determinação da FWHM.....	43
Figura 3-32. Curva de Homogeneidade do PSPC (tempo = 75038,44 s).....	44
Figura 3-33. Montagem experimental do SAXS utilizando o PSPC e fonte convencional de raios-X. ...	45
Figura 3-34. Posicionamento do “beam-stopper” no caminho de vácuo.....	45
Figura 3-35. Espalhamento Parasita – posicionamento do “beam-stopper”.....	45
Figura 3-36. SAXS de ácido esteárico.....	46
Figura 3-37. Óptica e estação experimental BL40B2 do Spring-8 [126].....	48
Figura 3-38. Transporte do feixe da linha de luz BL040B2 do Spring-8 [126].....	49

Figura 3-39. Foto do Detector “Imaging Plate” – R-Axis IV ⁺⁺ , Rigaku Co.	49
Figura 3-40. Imagem obtida no IP da amostra de colágeno de ave.	50
Figura 3-41. Detector IP e o caminho de vácuo de 1000 mm.	50
Figura 3-42. Esquema para a determinação da distância amostra-detector (L).....	51
Figura 3-43. Dado experimental: colágeno.	53
Figura 3-44. Desenho esquemático: (a) Medida experimental; (b) absorção da amostra.	55
Figura 3-45. Esquema da absorção.	55
Figura 3-46. Montagem experimental para contagem do número de fótons incidentes na amostra.	60
Figura 3-47. Desenho esquemático da montagem de VSAXS.	62
Figura 3-48. VSAXS da amostra e instrumental.	62
Figura 4-1. Preformas Porosas (a) depositada sem dispositivos de controle, (b) com automação.	65
Figura 4-2. Perfil de concentração do GeO ₂ , em amostras consolidadas, preparadas com maçarico de 4 e 5 vias.	66
Figura 4-3. (a) Efeito da variação do ângulo entre o maçarico e o alvo. (b) Efeito da variação da distância entre o maçarico e o alvo [132].	67
Figura 4-4. Efeito da distância entre o maçarico e o alvo no perfil de dopagem.	68
Figura 4-5. Perfil de dopagem em amostras com diferentes valores da razão de H ₂ /O ₂ utilizando maçarico de 4 vias [133].	69
Figura 4-6. Perfil de dopagem em amostras com diferentes valores da razão de H ₂ /O ₂ utilizando maçarico de 5 vias.	70
Figura 4-7. Estabilização e formação do perfil de deposição – amostra D110.	71
Figura 4-8. Diferentes perfis e respectiva eficiência de deposição da preforma porosa; (a) 83%, (b) 76%, e (c) 66% correspondentes ao maçarico de 5 vias; (e) 83%, (f) 80% e (g) 70% ao maçarico de 4 vias [132].	71
Figura 4-9. Perfil de dopagem da amostra D34.	72
Figura 4-10. Deposição com alta temperatura da superfície de deposição.	73
Figura 4-11. Deposição da fuligem na deposição lateral da preforma.	73
Figura 4-12. Perfil de dopagem da preforma porosa usinada (amostra D40).	74
Figura 4-13. Perfil de dopagem da preforma porosa usinada – Amostra D38.	75
Figura 4-14. Concentração de GeO ₂ em função da temperatura da superfície de deposição.	75

Figura 4-42. SAXS de amostras com tratamento térmico em função do tempo utilizando fonte convencional de raios-X de detector de cintilação:(a) 1070°C, (b) 1350°C.	102
Figura 4-43. Medidas de SAXS realizadas no LNLS de amostras tratadas termicamente.	103

Lista de Tabelas

Tabela 3-I. Exemplos de maçaricos utilizados na deposição VAD e a disposição dos gases.	24
Tabela 3-II. Dados para a Calibração Angular	47
Tabela 3-III. Determinação da distância amostra-detector.....	52
Tabela 3-IV. Energias utilizadas nas medidas de ASAXS.....	54
Tabela 3-V. Dados para o cálculo do μ_a e μ_i	60
Tabela 4-I. Influência da geometria do maçarico utilizado na deposição.....	66
Tabela 4-II. Dados da deposição para avaliação do efeito da razão de H_2/O_2	68
Tabela 4-III. Dados de deposição para avaliação do efeito do exaustor interno.	77
Tabela 4-IV. Dados de deposição – efeito do diâmetro do capilar.	81
Tabela 4-V. Valores de R_g obtidos para preforma porosa.	91
Tabela 4-VI. Dados de amostras em pó analisadas por SAXS e R_{om} (Gráfico de Hosemann).	94
Tabela 4-VII. Dados obtidos por VSAXS para maçarico de 4 vias.....	98
Tabela 4-VIII. Dados obtidos por VSAXS para maçarico de 5 vias.	99
Tabela 4-IX. Valores obtidos de R_g	103

Nomenclatura

ASAXS - Espalhamento anômalo de raios-X à baixo ângulo

DRX - Difração de raios-X

FRX - Espectroscopia de fluorescência de raios-X

PSPC – Detector proporcional sensível à posição

SAXS - Espalhamento de raios-X à baixo ângulo

VAD - Deposição fase-vapor (Vapor-phase axial deposition)

VSAXS - Espalhamento de raios-X à ultra baixo ângulo

Capítulo 1

1 Introdução e objetivos

O processo de globalização iniciado no final do milênio passado impulsionou a expansão das redes de fibras ópticas em todo o mundo, que têm se constituído numa das tecnologias mais eficientes para atender a incrível demanda na área de informação e atender o ingresso, a cada dia, de milhões de novos usuários da Internet, TV a cabo e outros serviços da tecnologia da informação. Nesse início de milênio, o fluxo de dados transmitidos no mundo tem dobrado a cada cem dias, onde um grande volume de informações transmitido é ainda referente a serviços não-interativos, como a distribuição de TV a cabo, “home-shopping”, “home-banking”, etc. Num futuro próximo, os serviços interativos em tempo real deverão acelerar ainda mais esse crescimento do fluxo de informações através das redes nacionais e transnacionais. O exemplo mais recente e avançado dessa rede mundial de cabos de fibras ópticas é o Projeto “Oxygen”, que somente na primeira fase interligará 75 países, numa extensão de 168.000 km, e com uma capacidade de mais de 2,5 Terabit por segundo [1]. O aumento da capacidade de transmissão tem levado a um extremo de desenvolvimento da fibra, chegando-se hoje a uma atenuação óptica próxima ao limite teórico de transmissão, que é de 0,15 dB/km para o comprimento de onda de 1,55 μm .

Para que a fibra óptica funcione como um guia de luz, é necessário que o índice de refração do núcleo seja diferente ao da casca, levando-se assim a um fenômeno de reflexão total,

aprisionando as ondas eletromagnéticas. Existem vários tipos de fibras ópticas tais como monomodo, multimodo e "step-index", onde a dimensão do núcleo da fibra e o perfil do índice de refração são as diferenciais. Esse perfil de índice de refração é conseguido através da dopagem da sílica vítrea durante o processo de fabricação da preforma com compostos como o GeO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , B_2O_3 , F e Al_2O_3 , sendo mais comum o uso do GeO_2 [3], que possui a característica de aumentar o índice de refração em relação à sílica pura.

A preforma para fibras ópticas pode ser produzida por vários processos, sendo os mais utilizados o: *Modified Chemical Vapor Deposition* (MCVD) [4-5], o *Outside Vapor Deposition* (OVD) [6] e o *Vapor-Phase Axial Deposition* (VAD) [7]. Segundo Sarkar [8] existe na atualidade uma tendência em se aumentar a quantidade de fibras produzidas pelo processo VAD comparado a outros processos. No processo VAD, o perfil de índice de refração é formado pela alteração na reatividade de hidrolização e oxidação dos haletos de silício e germânio na chama, criando condições de deposição diferenciada entre a matriz e o dopante. Nesse sentido os efeitos dos parâmetros de deposição tais como: temperaturas da superfície de deposição e da chama, geometria do maçarico, mistura e vazão dos gases e montagem experimental, possuem grande influência na formação do perfil do índice de refração, tornando-se extremamente necessário um controle efetivo destes parâmetros de deposição [9, 10].

A tecnologia VAD é bastante conhecida e difundida, no entanto pouco se conhece em termos de ciência fundamental, como por exemplo, o conhecimento da microestrutura do material e sua relação com a perda óptica. Com a utilização de matérias-primas de alto grau de pureza e domínio do processamento para obtenção de preformas para fibras ópticas homogêneas e livres de OH, conseguiu-se eliminar quase que totalmente as perdas extrínsecas chegando-se atualmente a perda óptica em fibras de sílica com núcleo dopado com germânia, em 0,20 dB/km, ou seja muito próximo ao limite teórico de 0,15 dB/km para $\lambda=1,55 \mu\text{m}$, cuja perda está relacionado a defeitos intrínsecos do material, e sendo o espalhamento *Rayleigh* responsável por 75% da perda [11-18].

Uma outra aplicação da sílica-germânia em grande destaque no mercado atual, é a utilização em dispositivos para óptica não-linear, tais como: chaveamento eletro-óptico, amplificação e

oscilação paramétrica, moduladores eletro-óptico, conversores de frequências e outros [19]. A aplicação em óptica não-linear se dá pelo fato de que quando esse material é fotoinduzido, aparecem propriedades como *Bragg gratings* [20] e geração de segundo harmônico (SHG) [19]. Dentre os defeitos relacionados ao germânio, existe o GODC [21] (*germanium oxygen-deficient centers*) que pode ser subdivididos em dois tipos: NOV (*neutral oxygen vacancy*) e GLPC (*germanium lone pair center*) [26], que quando fotoinduzidos podem se transformar em defeitos paramagnéticos do tipo Ge E' centers [22], relacionados por muitos autores à SHG [21-25]. Os modelos que descrevem a fotosensibilidade em fibras ópticas têm pelo menos um ponto em comum: que os defeitos interagem com a luz e reagem alterando as propriedades ópticas dos vidros de maneira ordenada [26], sendo esse efeito passível de utilização em dispositivos ativos.

Devido ao grande interesse na sílica-germânia, principalmente para aplicações ópticas, torna-se necessário o entendimento de todas as etapas da produção do material e a correlação dos parâmetros de processamento com suas propriedades. Para tanto, foi utilizada a tecnologia VAD para a produção de preformas de sílica-germânia, investigando os parâmetros que afetam na dopagem durante o processo de deposição da preforma porosa (ou “soot”), e correlacionar estes parâmetros de processo com as propriedades estruturais da sílica-germânia, tais como a moldagem do perfil de dopagem e flutuações na densidade eletrônica. Para tanto, foram utilizadas técnicas de caracterizações tais como: o espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS), espalhamento anômalo de raios-X à baixo ângulo (ASAXS), espalhamento de raios-X à ultra-baixo ângulo (VSAXS), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).

Capítulo 2

2 Fundamentos

2.1 Histórico da fibra óptica

Em 1870, o físico inglês John Tyndall demonstrou o princípio de guiamento da luz, através de uma experiência que consistia em injetar luz em um jato d'água de um recipiente, verificando que a luz percorria o interior do jato em sua trajetória parabólica, demonstrando assim, o fenômeno da reflexão total. A partir daí, iniciou-se em 1950 as primeiras investigações e experimentos em busca de um guia de luz conveniente. Assim, começaram a surgir bastões de vidro que foram utilizados para transmitir imagem [27].

No entanto, foi em 1960 que ocorreu a conquista que confirmou a evolução rumo ao estágio atual das comunicações ópticas. O físico Theodore Maiman da Hughes Research Laboratory criou o primeiro laser. Mas foi em 1970, que ocorreram evoluções significativas no campo das fibras ópticas, a Corning Glass Works produziu a primeira fibra óptica com atenuação de 20 dB/km. Em 1972, fibras com 4 dB/km já eram obtidas em laboratório, e em 1975, as fibras deixaram os laboratórios e entravam em fase de produção industrial. Hoje, existem fibras ópticas com atenuação da ordem de 0,2 dB/km, podendo-se notar o elevado grau de pureza das fibras ópticas conseguido hoje [3].

Atualmente, há um grande desenvolvimento na área de tecnologia da informação, que consiste em tudo que está relacionado à computadores, internet, telefonia, cabos submarinos de transmissão de dados, CATV (TV à cabo) e outros. Espera-se um aumento de consumo de fibras ópticas, no mundo todo, principalmente no Brasil. As redes públicas de telecomunicações provêm uma variedade de aplicações para os sistemas de transmissão por fibras ópticas. As aplicações vão desde a pura substituição de cabos metálicos em sistemas de longa distância interligando centrais telefônicas (urbanas e interurbanas) até a implantação de novos serviços de comunicações, por exemplo, as Redes Digitais de Serviços Integrados (RDSI). A utilização de fibras ópticas em cabos submarinos intercontinentais constitui um outro exemplo, bastante difundido, de aplicação em sistemas de comunicações de longa distância. Uma segunda classe importante de aplicações de fibras ópticas em sistemas de comunicações, em fase de formidável expansão são os sistemas locais. Aqui se destacam as redes locais de computadores, utilizadas em sistemas privados de comunicações, voltados principalmente para a automação de escritórios, hospitais, universidades e automação industrial. Também, pode ser incluída nesta classe de aplicações a integração de serviços ao nível da rede pública urbana de assinantes (RDSI).

A transmissão de sinais de vídeo através de fibras ópticas é uma outra classe de aplicações bastante difundida, em grande expansão aqui no Brasil. As fibras ópticas têm sido utilizadas, por exemplo, para interligar, em distâncias curtas, câmeras de TV e estúdios ou estações monitoras externas instaladas em veículos. Também nos circuitos fechados de TV, associados a sistemas educacionais ou a sistemas de supervisão e controle de tráfego e segurança em usinas ou fábricas, têm-se utilizado fibras ópticas como suporte de transmissão. Entretanto, a maior aplicação consumidora de fibras ópticas para a transmissão de sinais de vídeo é constituída pelos sistemas de televisão por cabo (CATV). As fibras ópticas também podem ser utilizadas em sistemas sensores ou em instrumentação, devido aos benefícios advindos de sua qualidade de excelente imunidade às interferências, isolamento elétrica, robustez e resistência à corrosão, entre outras. Além das aplicações militares, existem as aplicações industriais (sistemas de telemetria e supervisão em controle de processos); aplicações médicas (sistemas de monitoração interna ao corpo humano e instrumentação cirúrgica); automóveis (monitoração do funcionamento do motor e acessórios) [3,27-30].

No Brasil, desde 1976, com a criação do CPqD Telebrás (Centro de pesquisas e desenvolvimento), as indústrias produziam a fibra óptica através do processo MCVD [4-5]. Devido ao aumento da demanda por fibras ópticas, e com a abertura do mercado brasileiro para empresas multinacionais, há uma tendência em se aumentar a capacidade de produção e reduzir custos. Assim, há uma tendência no mercado em aumentar a produção de fibras obtidas pelo processo VAD, tanto do núcleo quanto da casca, e conseqüentemente diminuir a produção de fibras obtidas pelo processo MCVD [8]. A principal diferença entre as duas técnicas, é que no MCVD há deposição interna a um tubo de sílica de alto grau de pureza, representando um custo bastante elevado, enquanto que no VAD, a deposição é feita na direção axial, e o tamanho da preforma obtida somente irá depender da limitação instrumental [9-10].

A fibra óptica de sílica vítrea, possui o núcleo dopado para um perfil de índice de refração necessário ao guiamento da luz. Os dopantes podem ser: GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 e F [3,7,29-33]. Atualmente, já se produz fibra dopada com érbio (Er), que funciona como um amplificador do sinal eletromagnético. O P_2O_5 é geralmente utilizado para reduzir a temperatura de sinterização, porém o GeO_2 é utilizado como o principal dopante para produzir fibras ópticas, sendo que possui a propriedade de aumentar o índice de refração em relação à sílica (Figura 2-1).

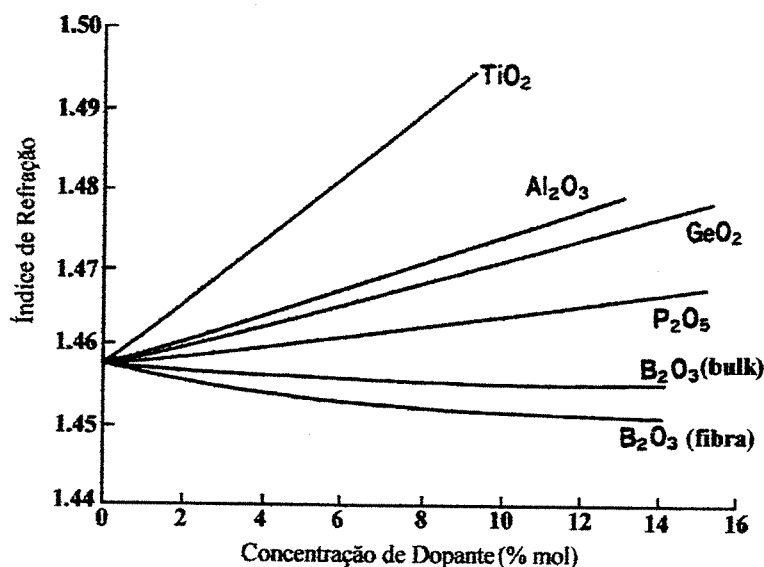


Figura 2-1. Influência dos dopantes no índice de refração [3].

2.2 A técnica de deposição fase-vapor

A técnica de deposição fase-vapor (VAD) consiste na deposição de finas partículas de sílica-germânia porosa (“soot”) sobre um alvo de sílica que sofre movimentos de rotação e translação, de acordo com o crescimento da preforma. As partículas do *soot* são formadas pela hidrólise e/ou conseqüente oxidação do SiCl_4 em chama de H_2/O_2 através da reação química dos haletos. Os gases participantes das reações químicas são inseridos no processo através de um maçarico especial de sílica vítrea (maçarico VAD). A geometria do maçarico VAD é de grande importância na obtenção do perfil de dopagem [34-37]. Os gases provenientes do processo, altamente ácidos são exauridos e neutralizados por um lavador de gases, para não causar impactos ao meio ambiente. Após deposição da preforma porosa, é então feita a desidratação para a remoção de impurezas, principalmente o OH e consolidação do material transformando-o em um material transparente.

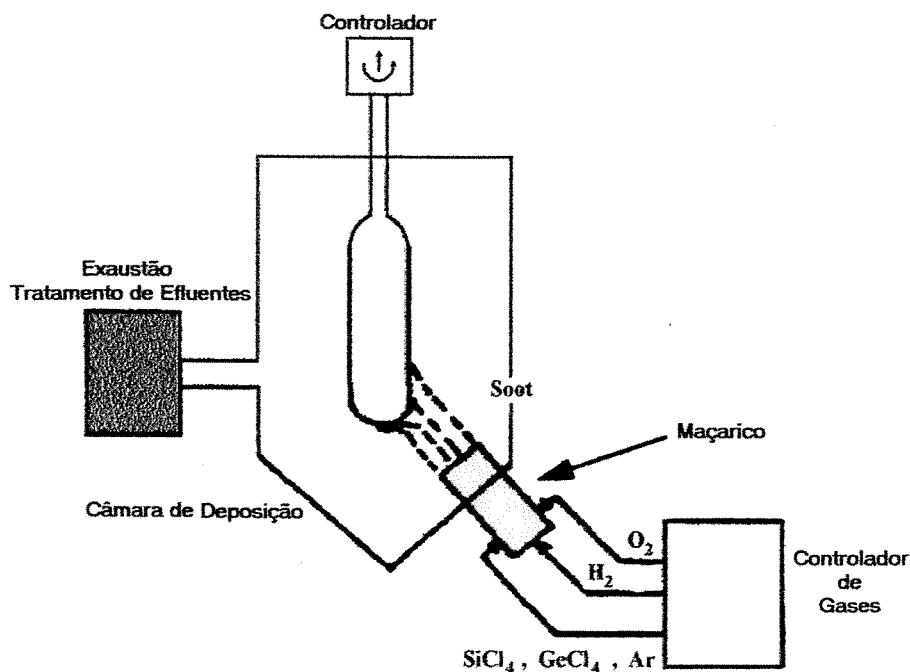


Figura 2-2. Diagrama esquemático da deposição da preforma porosa VAD [38].

No processo de deposição VAD, existe um conjunto de parâmetros fundamentais a serem definidos e controlados para a obtenção da preforma porosa, tais como a temperatura da superfície de deposição, a geometria do maçarico VAD, vazão e razão da mistura de H_2/O_2 ,

velocidade dos gases de exaustão, velocidade de translação do alvo, taxa de fornecimento de SiCl_4 , distância entre o maçarico e o alvo e velocidade de rotação do alvo [7,9,38].

Após a deposição da preforma porosa Figura 2-3 (a), é realizado então a consolidação em forno elétrico [40-42], com atmosfera controlada, transformando a preforma porosa em material com alto grau de transparência, conforme ilustra a Figura 2-3 (b). O processo de consolidação ocorre basicamente em duas etapas: i) densificação da preforma porosa e ii) colapsamento das microcavidades (bolhas), que envolve simultaneamente a redução/eliminação de radicais OH da estrutura. Alguns autores realizaram experimentos mostrando excelentes resultados com atmosfera de Cl_2/He ou com SOCl_2 [43-47], pois há a remoção do radical OH, que se presente no material consolidado, absorve fortemente no comprimento de onda na faixa de $1,4 \mu\text{m}$. O OH é um grande problema para a fibra óptica, sendo que estão sendo realizados grandes esforços com a finalidade de se reduzir ao máximo impurezas que causam absorção óptica no material final [48-57].

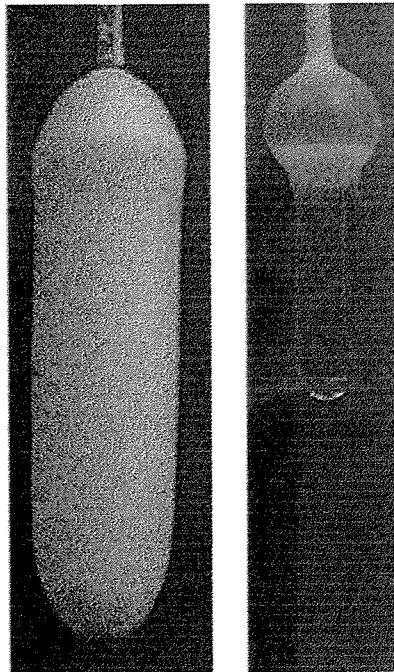


Figura 2-3 (a) Preforma porosa; (b) Preforma consolidada.

2.3 Microestrutura da preforma porosa

A preforma porosa é formada através de três processos: (i) reação química; (ii) geração das partículas de sílica-germânia e (iii) deposição das partículas. Assim, as partículas de sílica são geradas na própria chama e carregadas para o alvo, onde se depositam [39,58]. Já as partículas de material dopante, no caso o GeO_2 , por causa de sua grande pressão de vapor saturado, o componente GeO_2 é carregado no estado vapor juntamente com as partículas de SiO_2 para a superfície do alvo, onde é resfriado. A formação do GeO_2 ocorre em uma temperatura do substrato menor que o SiO_2 ; assim sendo, o SiO_2 é formado na saída do maçarico, enquanto que o GeO_2 se forma na superfície do substrato em condições de temperatura não muito elevada. Quando a temperatura do substrato é suficientemente baixa ($\sim 400^\circ\text{C}$), a fase vapor do GeO_2 solidificará na forma cristalina no substrato. Por outro lado, quando a temperatura do substrato é alta (de 500° a 800°C), a fase vapor do GeO_2 não será suficientemente resfriada no substrato podendo ser depositada na forma cristalina [41, 59]. Segundo o modelo proposto por Sudo (Figura 2-5), o GeO_2 pode permanecer no substrato, formando uma estrutura interconectada com SiO_2 , estrutura formada pela reação do GeO_2 vapor com o gás SiCl_4 na superfície das partículas de SiO_2 formadas na chama, ou ainda formar cristais [7, 43]. A Figura 2-4 ilustra o comportamento da forma alotrópica do GeO_2 em função da temperatura da superfície de deposição. Entretanto, foi encontrado presença de fase cristalina mesmo em altas temperaturas [60].

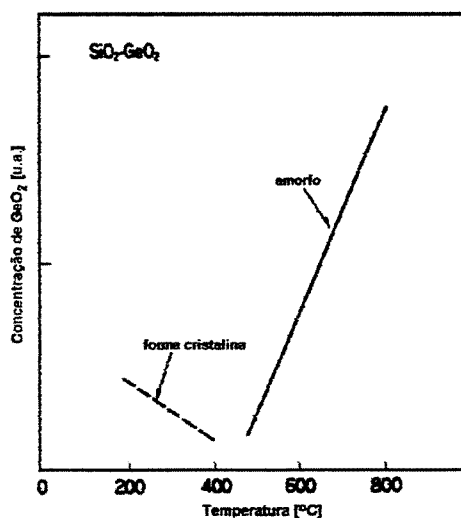


Figura 2-4. Dependência da temperatura do substrato na concentração de GeO_2 do sistema $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ [59].

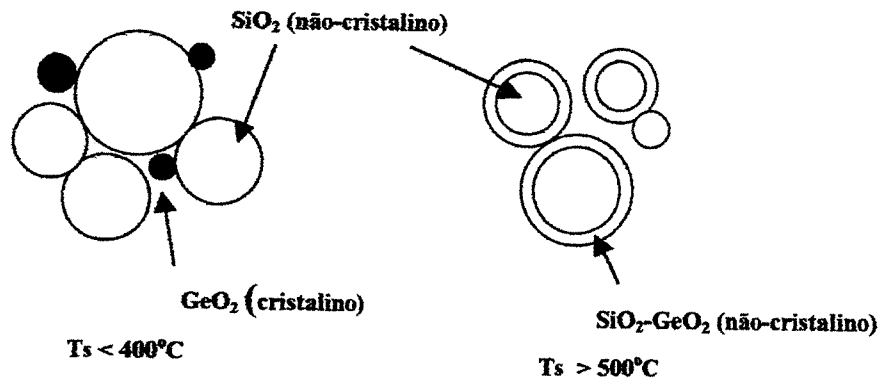


Figura 2-5. Modelo proposto por Sudo da estrutura da sílica-germânia [7,59]

Os parâmetros de deposição da tecnologia VAD são vitais para a determinação da morfologia das partículas e o tipo de agregação, bem como influenciam na formação do perfil de índice de refração. As partículas do *soot* são formadas a partir de um núcleo, que é formado através da reação em fase vapor dos gases participantes da reação, na saída do maçarico. Este núcleo, colide por movimento Browniano [61] e dependendo das condições, pode haver o coalescimento formando partículas maiores, ou apenas a adesão, formando assim agregados e aglomerados. Se a temperatura da chama for alta, há a diminuição da viscosidade podendo permitir o coalescimento das partículas [62-66]. Caso contrário, há apenas a adesão. Pode-se visualizar os mecanismos de formação e crescimento das partículas de *soot*, de uma forma resumida, no esquema da Figura 2-6.

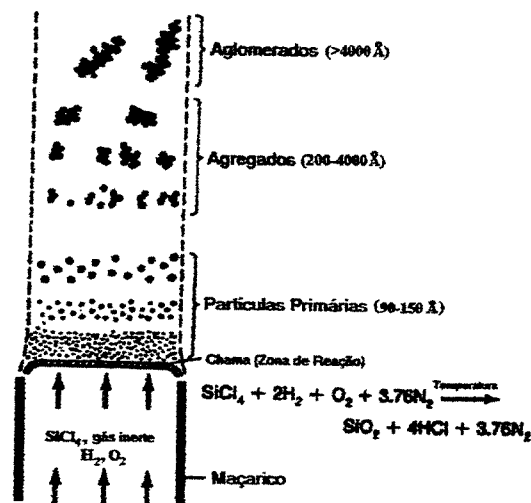


Figura 2-6. Esquema da formação de crescimento das partículas do *soot* [66].

Na determinação de estruturas na ciência de materiais, existem muitas técnicas. Entretanto, neste trabalho foram realizadas principalmente técnicas de raios-X. A Figura 2-7 representa de maneira simplificada as caracterizações e as ordens de magnitudes estruturais.

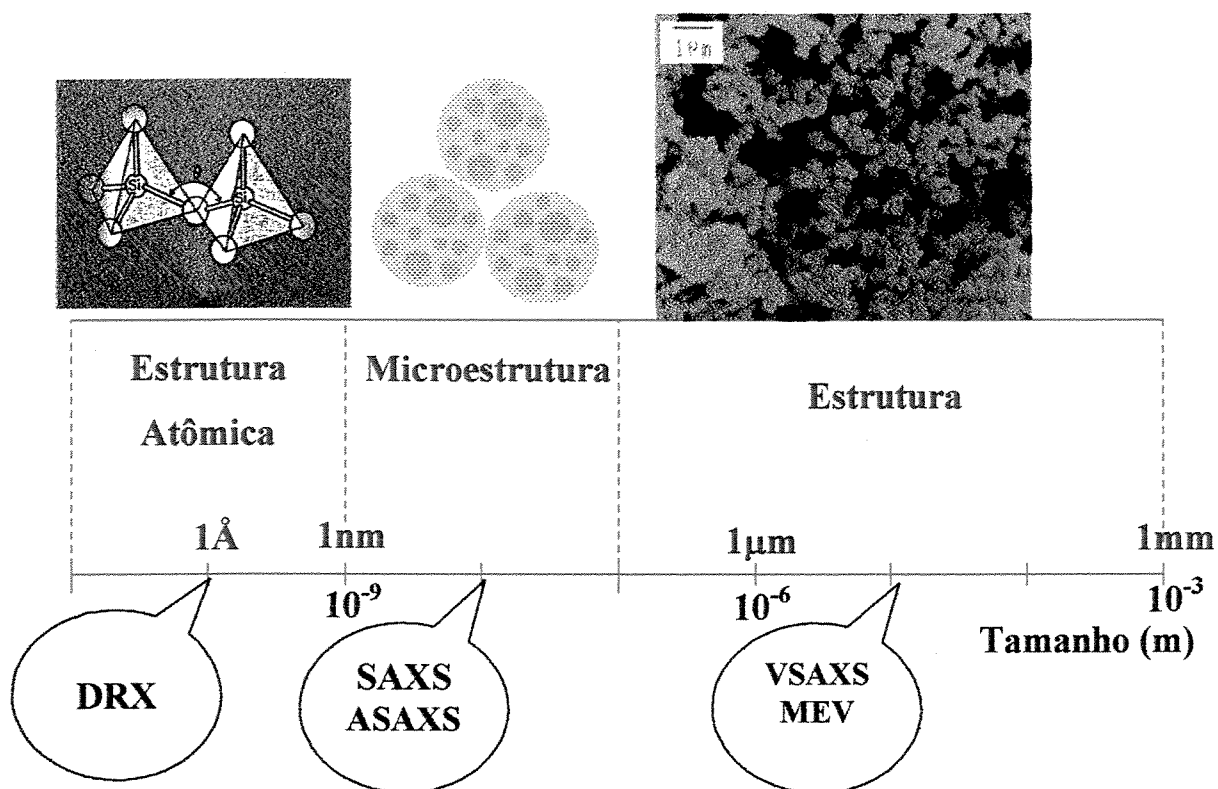


Figura 2-7. Caracterizações e ordem de magnificação.

2.4 Espalhamento de raios-X à baixo ângulo

Espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS) é uma técnica empregada quando tem-se distâncias interplanares grandes (da ordem de dezenas ou centenas de Å), imperfeições estruturais, heterogeneidade eletrônica na faixa de 10-1000 Å, de grande aplicação nas ciências, principalmente no estudo de materiais amorfos [67-81]. Pode-se determinar parâmetros microestruturais como por exemplo, volume da partícula, formato da partícula e distribuição de tamanho de partículas para sistemas polidispersos. Estudos de SAXS são usualmente realizados com uma radiação na qual a energia está afastada da borda de absorção de qualquer elemento constituinte na amostra. Nestes casos, o fator de espalhamento atômico para um dado sistema é independente do comprimento de onda (λ) dos raios-X incidentes. O problema central da técnica

de SAXS é determinar o tamanho, o formato e a distribuição das heterogeneidades à partir da curva de espalhamento [82,83].

Guinier [82], formulou uma aproximação da intensidade SAXS seguindo uma função exponencial em termos do raio de giro (“radius of gyration” – R_g). O R_g pode ser considerado como o raio de giro da partícula em torno de seu centro de massa eletrônico. Entretanto, Guinier considerou em sua aproximação, as partículas como esféricas. Considerando-se a equação (2-1), temos [84]:

$$I(q) = N.I_e.n^2.\exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right), \quad (2-1)$$

onde $I(q)$ é a intensidade de espalhamento total, I_e é a intensidade espalhada por um elétron, N é o número de partículas, n é o número de elétrons em uma partícula e q é o vetor de onda, que é dado pela equação (2-2), onde θ é a metade do ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada.

$$q = \frac{4.\pi.\text{sen}\theta}{\lambda}. \quad (2-2)$$

Linearizando-se a equação (2-1), e considerando-se $N.I_e.n^2 = A$, resulta na equação (2-3).

$$\ln I(q) = \ln A - \frac{R_g^2}{3}.q^2. \quad (2-3)$$

Na prática, os valores de R_g podem ser obtidos à partir da relação entre $\ln I(q)$ e q^2 (gráfico de Guinier), fornecendo uma relação linear.

Na aproximação de Hosemann [82,84] as partículas espalhadoras dos raios-X à baixo ângulo está baseada na equação (2-1), assumindo que a distribuição do R_g está representada por

uma distribuição Maxwelliana. Neste caso, a intensidade de espalhamento é dada pela equação (2-4):

$$I(q) = \left(\frac{\text{constante}}{\left[1 + \frac{(q \cdot r_0^2)}{3} \right]} \right)^{\frac{(n+4)}{2}}, \quad (2-4)$$

onde r_0 e n são os parâmetros que descrevem a distribuição Maxwelliana.

A curva $q^2 \cdot I(q)$ em função de q sempre apresentará um máximo em uma posição q_m maior que zero, conforme ilustra a Figura 2-8. O parâmetro q_t é definido como a intersecção com o eixo q da tangente à curva no ponto de inflexão P no lado da curva de maior ângulo. Hosemann formulou a equação (2-5).

$$\frac{q_t}{2q_m} - 1 \cong \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}, \quad (2-5)$$

A equação (2-5) nos fornece o parâmetro n que define o formato da distribuição. O diâmetro médio (R_{om}) pode ser determinado pela equação (2-6).

$$R_{om} = \frac{1}{q_m} \sqrt{\frac{6}{n+2}} \frac{\Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}. \quad (2-6)$$

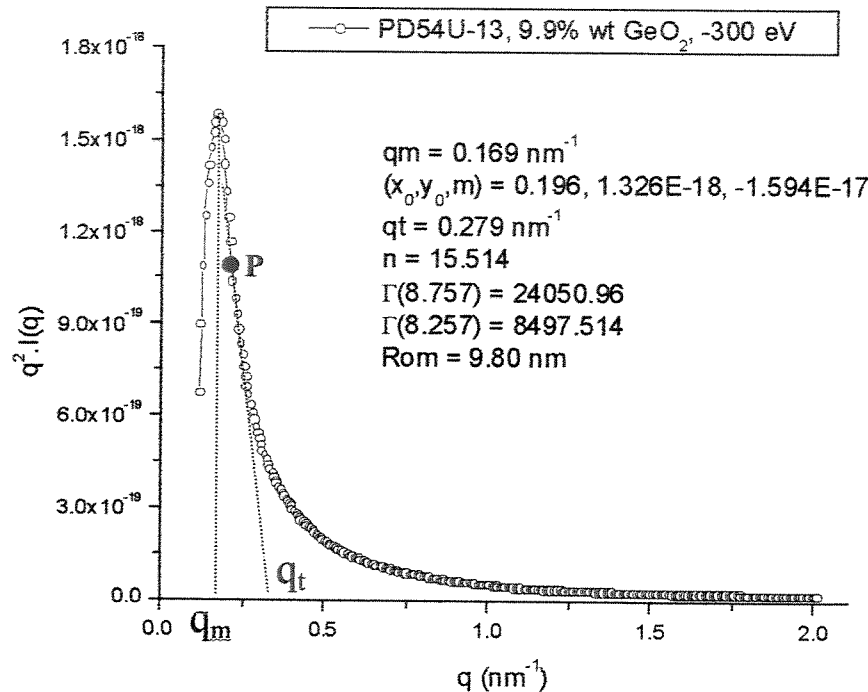


Figura 2-8. Gráfico de Hosemann para a determinação do tamanho médio das heterogeneidades [82].

Outros tipos de estruturas podem ser determinadas por SAXS, como por exemplo, estruturas complexas fractais [85,86].

2.5 Espalhamento anômalo de raios-X à baixo ângulo

O espalhamento anômalo de raios-X à baixo ângulo (ASAXS, “Anomalous Small-angle X-ray Scattering”) é uma técnica que permite obter contraste entre variações de sistemas multicomponentes (Figura 2-9). A técnica do espalhamento anômalo tem a vantagem de que para os raios-X que possuem energias próximas à borda de absorção de um determinado elemento, o fator de espalhamento atômico do elemento é reduzido comparado com seu valor afastado da borda, portanto, o contraste devido a sua presença pode ser obtido, sem alterações na amostra, simplesmente variando a energia dos raios-X incidente. A técnica de ASAXS é recente, uma vez que é necessária a utilização de radiação síncrotron, que permite a utilização de uma ampla faixa do espectro de energia. As aplicações desta técnica são amplas em ciência dos materiais e materiais biológicos [87-105] e de grande importância na determinação de estruturas. Existem algumas linhas em síncrotron que são dedicadas ao ASAXS, como é o caso do *Jülich's user-*

dedicated small-angle scattering facility (JUSIFA), no sincrotron DORIS em DESY (Hamburgo - Alemanha) [106].

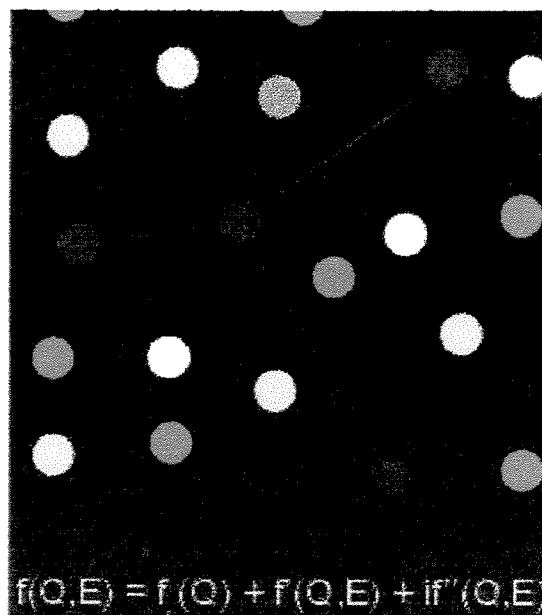


Figura 2-9. Espalhamento de apenas um elemento da amostra.

Sabe-se que o fator de espalhamento atômico (f) de um átomo é proporcional a seu número atômico Z . Porém, o fator espalhamento atômico, pode ser expresso através da equação (2-7).

$$f(q, E) = f^o(q) + f'(q, E) + f''(q, E), \quad (2-7)$$

onde E é a energia do raio-X incidente (relaciona o seu comprimento de onda $\lambda = hc/e$), e q é o vetor espalhamento de onda ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ quando o ângulo espalhamento é determinado por 2θ). Os símbolos h e c são a constante de Planck e velocidade de luz, respectivamente.

O primeiro termo ($f^o(q)$), em correspondência com a transformada de Fourier da densidade de probabilidade do elétron ($\rho(r)$) é proporcional a Z e então este termo é considerado independente da energia do raio-X incidente. Por outro lado, o segundo (f') e o terceiro (f'') termos dependem da energia. Estes termos são conhecidos como fatores espalhamento anômalos.

A parte imaginária (f'') está relacionada diretamente ao coeficiente de absorção linear μ através da equação (2-8).

$$f'' = \left(\frac{mc8\varepsilon}{4\pi\hbar e^2} \right) \mu, \quad (2-8)$$

onde m e e são massa e a carga do elétron, respectivamente. A parte real (f') está determinada pela relação de Kramers-Krönig, segundo a equação (2-9).

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{\omega'=0}^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad (2-9)$$

onde $\omega=2\pi c/\lambda$, c é a velocidade da luz. Assim, o f' é maior quando o f'' tem uma diminuição drástica (dispersão anômala) na borda de absorção, conforme Figura 2-10.

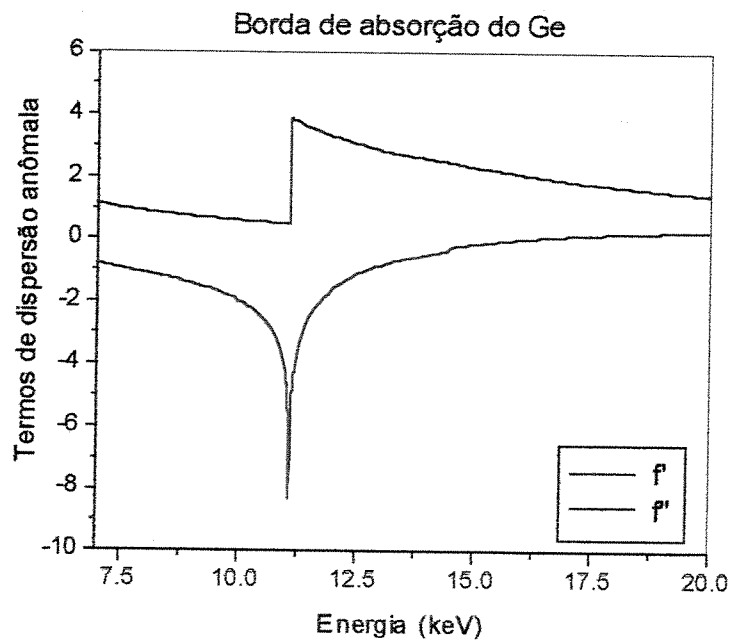


Figura 2-10. Termos de dispersão anômala x Energia.

Na prática, os valores de f' e f'' com a variação da energia são grandezas extensamente estudadas, e encontram-se tabeladas [111-113]. Nos experimentos de ASAXS, determina-se o espalhamento utilizando no mínimo 2 energias, que normalmente são escolhidas abaixo da borda de absorção de um determinado elemento (resolução de energia de $\Delta E/E \approx 10^{-4}$).

Capítulo 3

3 Metodologia Experimental

O Laboratório Ciclo Integrado de Quartzos – LIQC/UNICAMP iniciou em 1995 a implantação da tecnologia de deposição fase-vapor (VAD) no país, tratando-se na época da primeira iniciativa de implantação desta técnica na América Latina e em todo o hemisfério sul. Através de programas de suporte da FAPESP, FINEP-PADCT III e CNPq/RHAE, foi possível o desenvolvimento das etapas básicas da tecnologia VAD com o objetivo de se conseguir produzir preformas para fibras ópticas monomodo para utilização em telecomunicações ($\lambda = 1,30 \mu\text{m}$ e $1,55 \mu\text{m}$), com núcleo de sílica dopada com germânia. A tecnologia VAD é atualmente uma das metodologias mais importantes para a fabricação de fibras ópticas, entretanto, pouco se conhece sobre as propriedades fundamentais da sílica-germânia VAD, e especialmente da sua dependência com os parâmetros de processamento, que é o foco central de interesse da presente pesquisa.

Para um estudo de interesse tanto tecnológico quanto fundamental, torna-se necessário o desenvolvimento do processo e também de estudos de caracterização para que se possa entender os fenômenos que ocorrem em todas as etapas do processo VAD: deposição, desidratação e consolidação. Em cada uma destas etapas são realizados trabalhos de caracterização na qual existem interfaces de colaboração com diversas frentes de pesquisa envolvendo um elevado número de participantes. O diagrama da Figura 3-1 apresenta o processo de deposição e o

diagrama da Figura 3-2 indica os processos de desidratação e consolidação, com as caracterizações realizadas. Nestes diagramas, os principais itens desenvolvidos nesta pesquisa estão indicados em negrito.

Foram depositadas cerca de 110 amostras de sílica-germânia e 111 amostras de sílica pura. Entre as amostras depositadas, foram desidratadas e consolidadas cerca de 13 amostras, sendo 3 de sílica pura e 11 de sílica-germânia. E ainda foram consolidadas 14 amostras de sílica pura e 52 de sílica-germânia. O gráfico da Figura 3-3 ilustra o número de amostras preparadas pela tecnologia VAD no LIQC. Dentre as preformas produzidas no LIQC, um conjunto destas foram selecionadas para os trabalhos de caracterização, com o objetivo de investigar as suas propriedades estruturais e tentar correlacionar com os parâmetros de fabricação. A tabela com os dados de deposição está representada no Anexo 1.

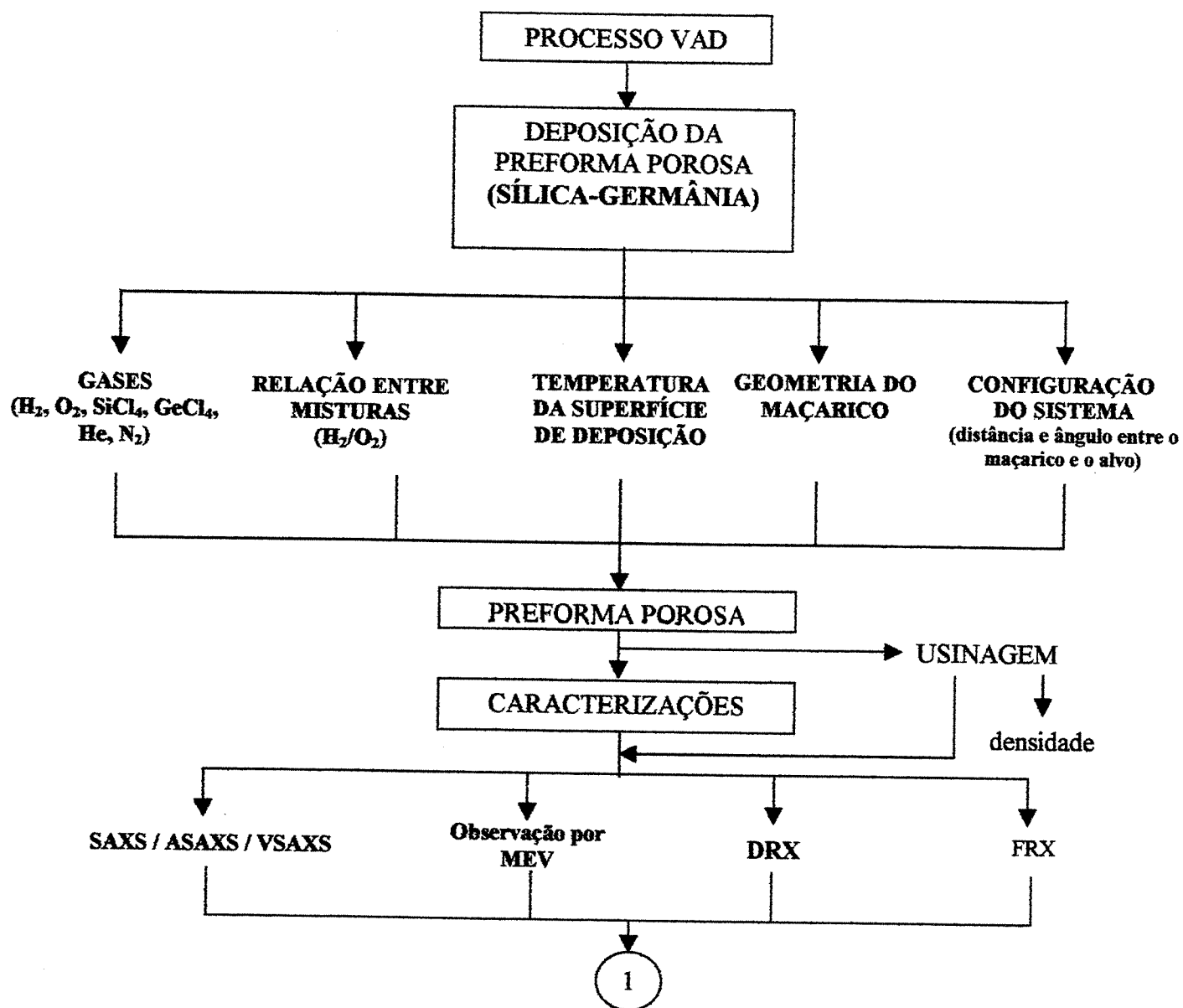


Figura 3-1. Diagrama do processo de deposição VAD.

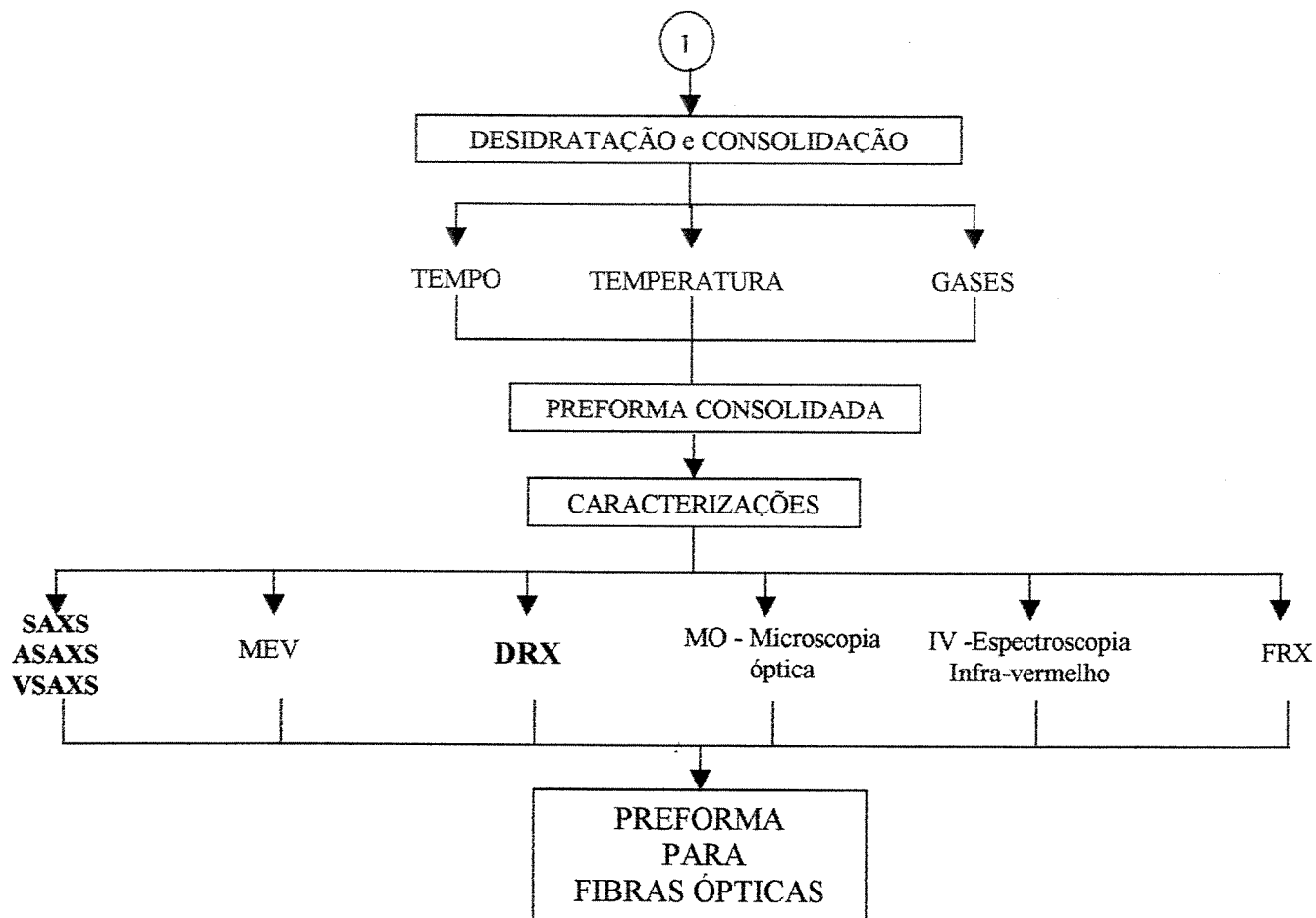


Figura 3-2. Diagrama do processo de desidratação e consolidação.

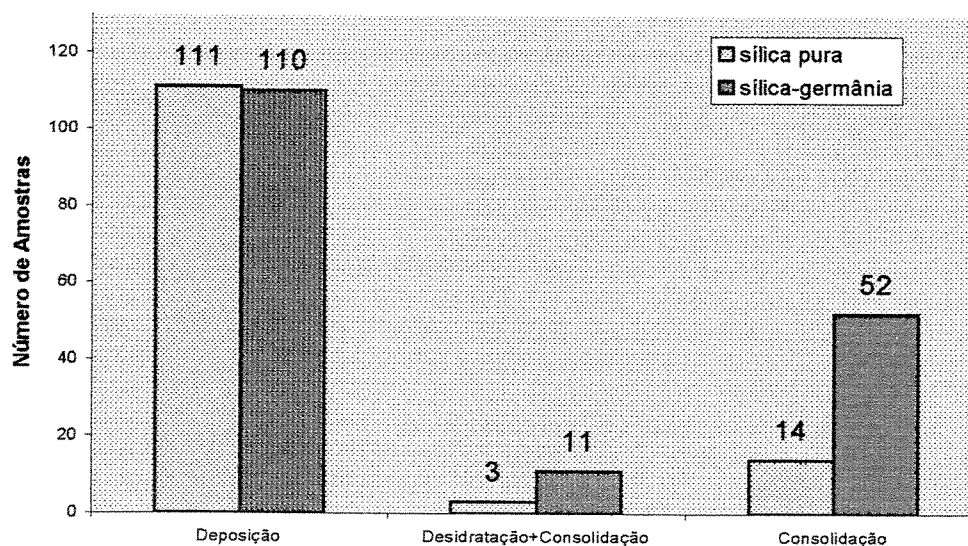


Figura 3-3. Número de amostras preparadas pela tecnologia VAD no LIQC.

3.1 Preparação de amostras

3.1.1 Deposição da preforma porosa de sílica-germânia

No processo de deposição, são vários os parâmetros que podem afetar na formação da preforma porosa. Porém, um certo número destes considerados mais importantes durante as deposições são:

- i) a geometria do maçarico utilizado;
- ii) distância (d) e ângulo (θ) entre o maçarico e o alvo;
- iii) fluxo dos gases (H_2 , O_2 e N_2);
- iv) razão entre o H_2 / O_2 ;
- v) fluxo dos gases de arraste;
- vi) temperatura da superfície de deposição (T_1 , T_2 e T_3);
- vii) rotação do alvo (ω) e
- viii) velocidade de subida do alvo (v).

Alguns desses parâmetros considerados encontram-se representados na Figura 3-4.

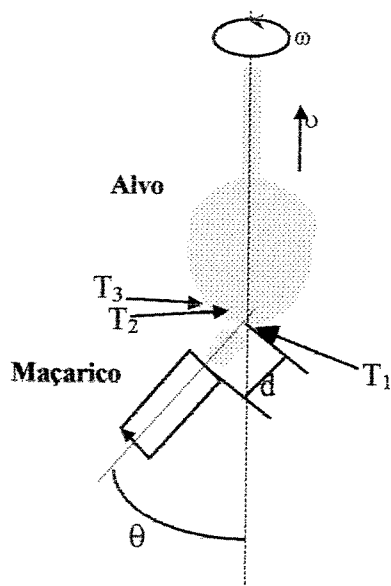


Figura 3-4. Deposição VAD e alguns dos principais parâmetros de fabricação.

Devido à alta complexidade no desenvolvimento de maçaricos VAD, pela concentricidade exata das vias, o confeccionamento deve ser feito por especialistas. No projeto, tivemos a colaboração externa do Dr. Hiroshi Shimizu (Japão) onde foram projetados e confeccionados um grande número de maçaricos VAD, sendo que foram utilizados na preparação das preformas porosas cerca de 10 maçaricos. Na Figura 3-5 está representado um maçarico VAD de 7 vias. A disposição dos gases no maçarico depende do número de vias e a Tabela 3-I mostra exemplos de maçaricos de 4, 5 e 7 vias que foram utilizados nas deposições, onde sempre os tetracloreto entram na reação pela via central (1); depois vem o gás de proteção (2), por exemplo o N_2 para que desloque a região onde ocorre a reação química de formação do *soot*, um pouco à frente do bocal do maçarico, impedindo assim que haja a deposição na borda do maçarico, o que limita o tempo de vida deste maçarico; na via (3) geralmente utiliza-se o H_2 e no (4), o O_2 . A via de injeção do H_2 está posicionado mais próximo dos tetracloreto ($SiCl_4$ e $GeCl_4$), pois cineticamente, a reação de hidrólise possui uma energia de ativação menor que a oxidação [107-110], favorecendo as reações químicas e aumentando a eficiência de conversão dos tetracloreto em óxidos. Quando o maçarico possui mais do que 4 vias, a disposição dos gases segue a Tabela 3-I.

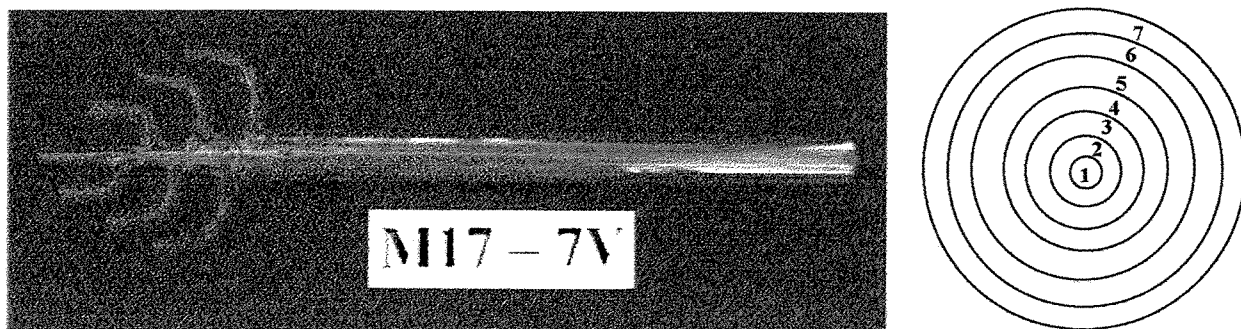


Figura 3-5. Maçarico VAD.

Tabela 3-I. Exemplos de maçaricos utilizados na deposição VAD e a disposição dos gases.

Maçarico	Número de vias	Disposição dos Gases
M2-4V	4	1. SiCl ₄ , GeCl ₄ , gás carregador 2. Gás de proteção 3. H ₂ 4. O ₂
M11-5V	5	1. SiCl ₄ , GeCl ₄ , gás de arraste 2. Gás de proteção 3. H ₂ 4. Gás de proteção 5. O ₂
M17-7V	7	1. SiCl ₄ , GeCl ₄ , gás de arraste 2. Gás de proteção 3. SiCl ₄ , gás de arraste 4. Gás de proteção 5. H ₂ 6. Gás de proteção 7. O ₂

Durante a evolução do processo VAD no LIQC, foram feitas algumas adaptações. Entre elas estão: mudança do alvo, mudança no sistema de exaustão e mudança na dopagem alterando a forma como GeCl₄ é injetado no sistema. Inicialmente, utilizava-se um alvo tipo bola (Figura 3-6a) com uma haste longa que se fixava no mandril. Com a estabilização do sistema de deposição e a necessidade em se produzir preformas porosas maiores, este tipo de alvo limitava o tamanho pelo comprimento da haste, e ainda, no tratamento térmico (desidratação e consolidação), como a haste era feita em tubo de sílica vítrea, na consolidação havia o estiramento do tubo. Este tipo de problema foi sanado utilizando-se alvos tipo bastão sólido (Figura 3-6b e c) presos em haste metálica através de presilhas e chanfro feito no bastão. No alvo atual, utiliza-se apenas um bastão onde a “bolinha inicial” é feita por deposição. Este bastão é reaproveitado, o que não acontecia com o alvo tipo bola, otimizando assim o consumo de material.

Algumas deposições foram feitas com a instalação de um exaustor interno à câmara de deposição, com o objetivo de minimizar/eliminar o material depositado através da fuligem que sobe nas laterais da preforma porosa durante o processo de deposição, conforme pode ser verificado na Figura 3-7. Esta fuligem é bastante rica em GeO₂ principalmente na fase cristalina.

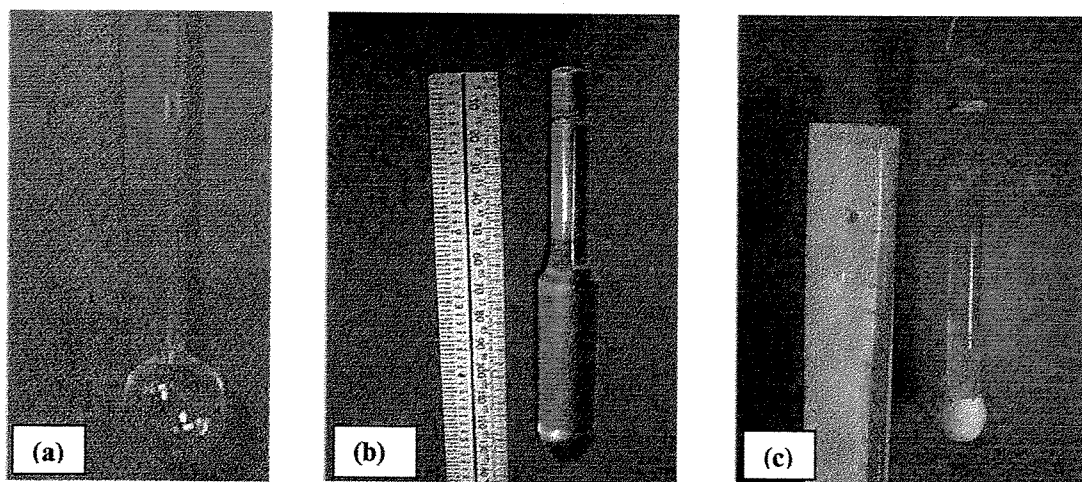


Figura 3-6. (a) alvo tipo bola (antigo); (b) alvo tipo bastão; (c) alvo tipo bastão atual.

Uma outra modificação feita no processo de deposição, é a utilização de capilar de sílica vítrea para a dopagem, conforme ilustra a Figura 3-8. Pode-se variar o diâmetro do capilar e também a vazão do gás de arraste. Foram utilizados capilares com diâmetro de 0,25 e 0,30 mm.

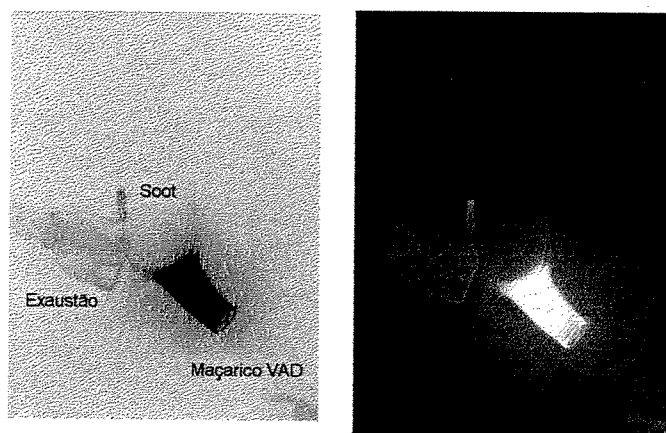


Figura 3-7. Instalação de exaustão interna à câmara de deposição.



Figura 3-8. Deposição utilizando capilar para a dopagem.

Para o cálculo da eficiência da deposição da preforma porosa, considera-se que todo o volume gasto de SiCl_4 e GeCl_4 seja transformado em SiO_2 e GeO_2 sólido. Para tanto, utiliza-se o valor teórico da densidade dos tetracloreto de silício e germânio no estado líquido e à temperatura ambiente: $\rho_{\text{SiCl}_4(\text{liq})} = 1,524 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{GeCl}_4(\text{liq})} = 1,887 \text{ g/cm}^3$. De modo geral, segue-se a equação (3-1).

$$\eta = \frac{P}{\left(\frac{\text{volume de SiCl}_4}{\text{convertido em massa de SiO}_2} \right) + \left(\frac{\text{volume de GeCl}_4}{\text{convertido em massa de GeO}_2} \right)} \cdot 100\% \quad , (3-1)$$

onde P é o peso total da preforma porosa depositada.

A instrumentação da deposição da preforma porosa consiste em:

- i) Câmara de deposição em escala laboratorial. Na Figura 3-9 pode-se visualizar a câmara de deposição em dois ângulos diferentes. Na Figura 3-9b, pode-se encontrar

a câmera CCD utilizada no monitoramento do posicionamento da preforma porosa durante a deposição.

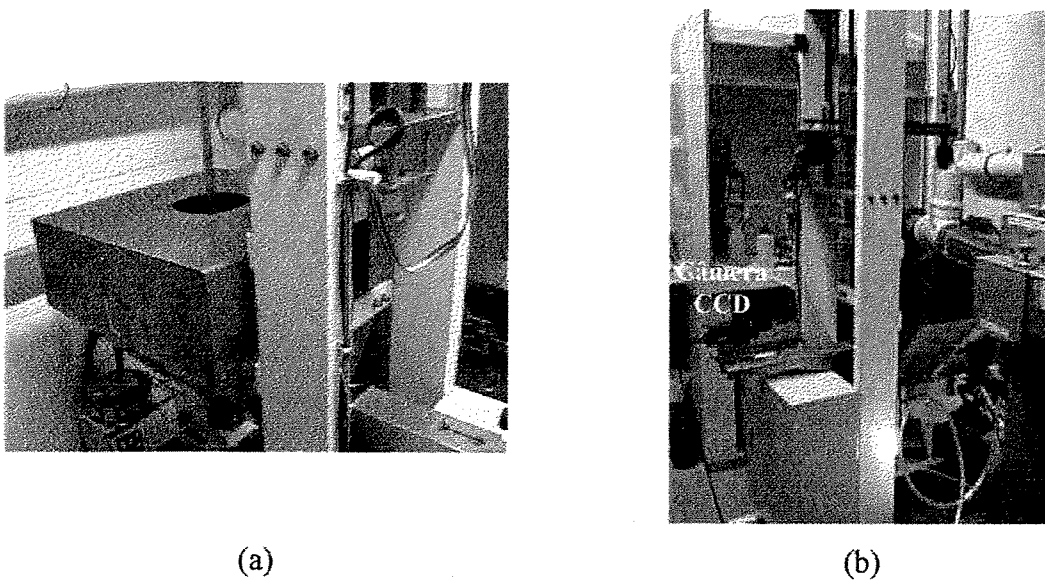


Figura 3-9. Câmara de deposição em escala laboratorial.

A câmera de vídeo CCD, possibilita a aquisição de imagens em tempo real através de um software. A imagem (em tons de cinza) é então processada para ser exibida no monitor do computador, por onde o operador pode acompanhar a deposição. O controle da posição de referência é realizado pelo próprio operador através da adoção de uma “linha de referência” (Figura 3-10) [115].

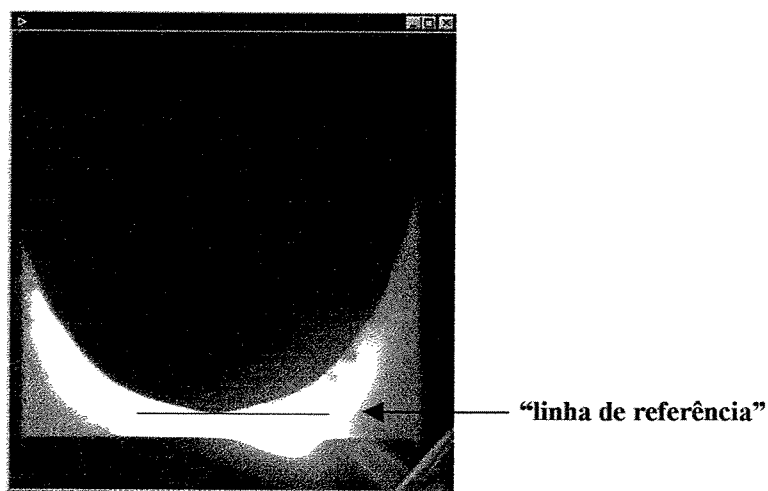


Figura 3-10. Linha de referência sobre a imagem adquirida em tempo real.

- ii) Sistema de posicionamento do maçarico VAD, que consiste em um dispositivo com 4 graus de liberdade (x , y , z , θ), possibilitando uma maior precisão no posicionamento do maçarico, permitindo ainda a reprodutibilidade da deposição (Figura 3-11).

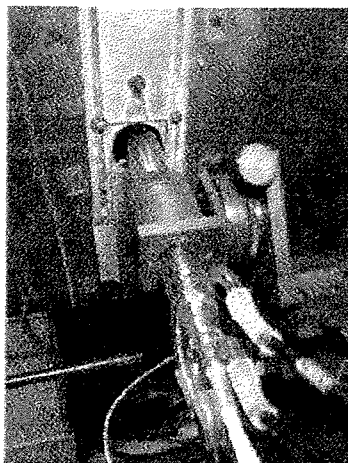


Figura 3-11. Dispositivo para posicionamento do maçarico VAD.

- iii) Sistema de rotação e translação do alvo. A velocidade de translação do alvo irá depender da velocidade de crescimento da preforma porosa, pois uma vez estabilizado o processo de deposição, a posição de referência se mantém, tornando-se necessário um controle efetivo nesta variável. Foi necessária a aquisição de uma placa R+ desenvolvida pela *Symphony Educacional*, para interface entre o motor de passo e o PC, e um software desenvolvido em *Delphi®*, tornando possível a obtenção de uma maior precisão no controle do posicionamento do alvo em relação ao maçarico [115].

- iv) Sistema de controle do fluxo e fornecimento dos gases.

Utilização de controladores de fluxo de massa, que medem o valor do fluxo de gases com precisão, e controlam com um erro de $\pm 5\%$. Controladores de fluxo de massa especiais, com partes molhadas em teflon foram utilizados para o SiCl_4 e GeCl_4 , para evitar reações químicas liberando gases clorados que são altamente corrosivos e válvula solenóide para impedir o retorno de gases para o dispositivo eletrônico do controlador.

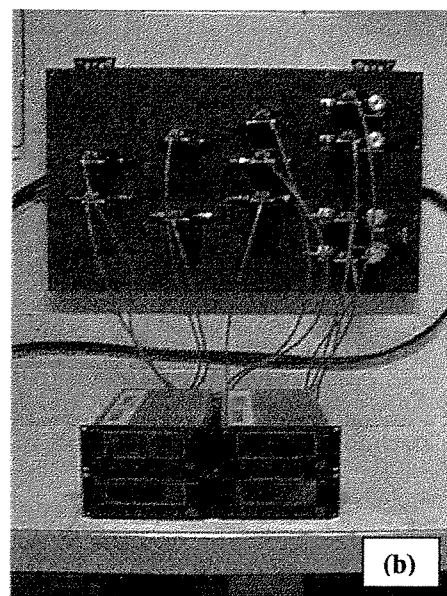
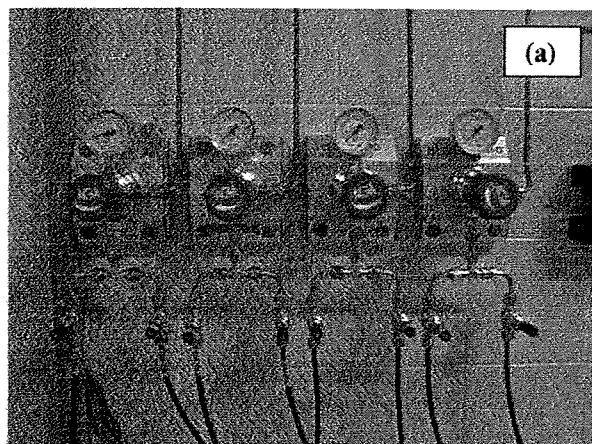


Figura 3-12. (a) Válvulas para o controle da pressão nas linhas dos gases; (b) controladores de fluxo de massa.

Os tetracloreto de silício e germânio são armazenados em borbulhadores feitos em proveta de vidro borossilicato, projetados no LIQC (Figura 3-13). Possui um tubo interno por onde é injetado o gás de arraste, e outro tubo para a saída do vapor saturado com SiCl_4 e GeCl_4 , e a leitura do volume gasto durante a deposição é feita diretamente na escala da proveta.

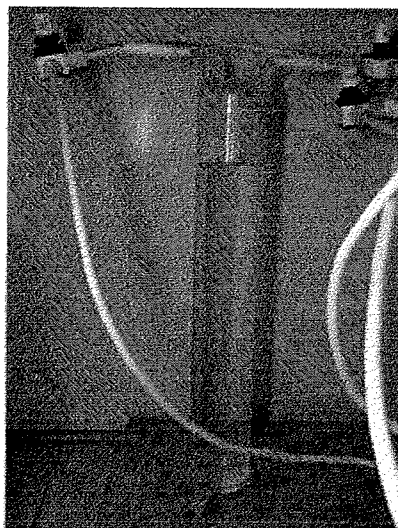
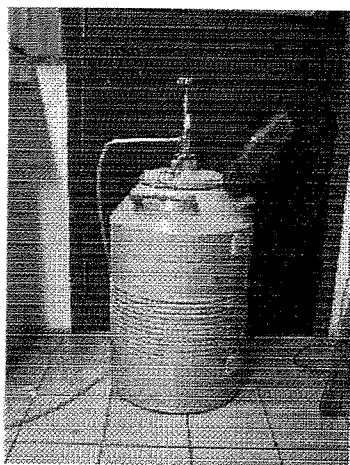
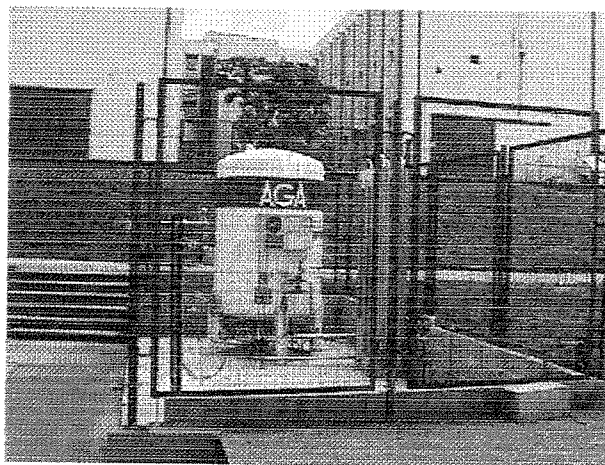


Figura 3-13. Borbulhador de vidro para tetracloreto projetado pelo LIQC.

O H_2 é fornecido através de uma linha que contém 2 cilindros conectados, onde pode-se passar de um cilindro para o outro sem a interrupção da deposição. O N_2 é obtido através de fonte líquida com a utilização de um tanque criogênico (Figura 3-14a), e o O_2 é obtido também de fonte líquida através da instalação de um tanque de O_2 (Figura 3-14b).



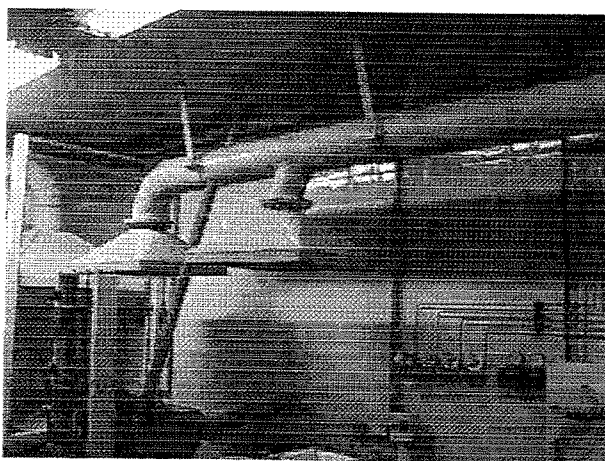
(a)



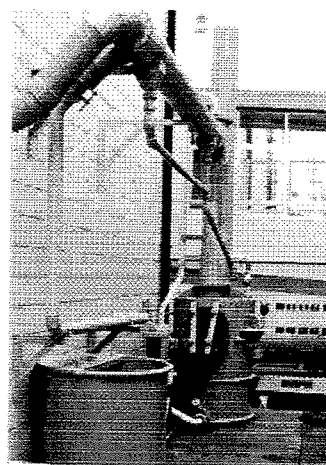
(b)

Figura 3-14. (a) Tanque criogênico; (b) tanque de O_2 .

- v) Sistema de exaustão e tratamento dos gases efluentes, para a remoção e neutralização dos gases efluentes (HCl e Cl_2) provenientes da deposição através de reação química utilizando o $NaOH$ misturado à água. A Figura 3-15a ilustra as coifas de exaustão acima da câmara de deposição e a Figura 3-15b, o lavador de gases.



(a)



(b)

Figura 3-15. (a) Coifas para exaustão; (b) lavador de gases.

3.1.2 Desidratação e consolidação

Como a desidratação consiste em tratamento termo-químico a 1250°C para a remoção de hidroxilas, utilizando o gás Cl_2 , seguida do processo de consolidação para a obtenção de preforma com alto grau de transparência. Na consolidação da preforma porosa utiliza-se forno com resistência de carvão de silício e controlador programável, projetado no LIQC e executado por IKOMA Co., Japão (Figura 3-16), a uma temperatura de 1450°C, com deslocamento e rotação da amostra em atmosfera de He. Maiores detalhes são encontrados na tese de doutorado de E. H. Sekiya [120].

Foi verificado que quando a preforma porosa sofre processos de desidratação e consolidação, há perda de massa atribuída à perda de GeO_2 [46,121]. Entretanto, apenas com o processo de consolidação, o perfil de dopagem permanece constante. Pode-se visualizar o comportamento do perfil de dopagem de uma preforma de sílica-germânia que foi consolidada (Figura 3-17a) e outra que foi desidratada e posteriormente consolidada (Figura 3-17b).

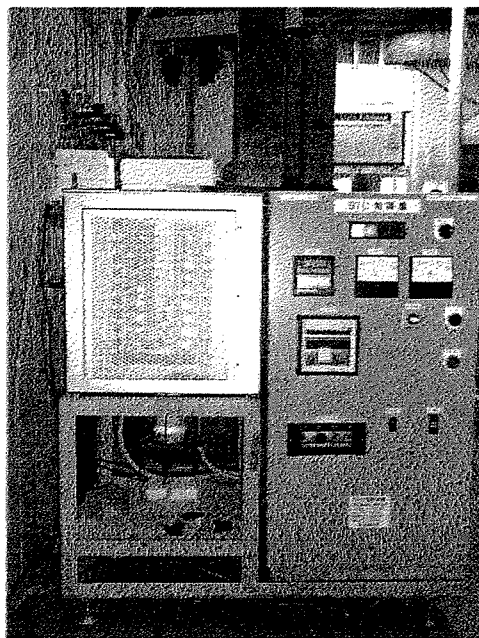


Figura 3-16. Forno de Consolidação IKOMA.

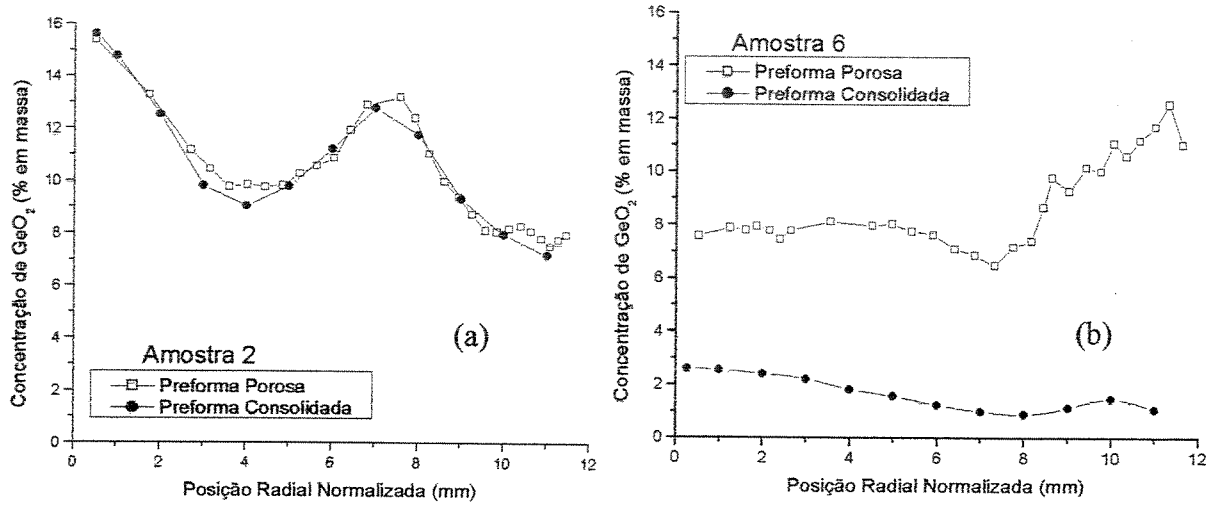


Figura 3-17. Efeito do processo de: (a) consolidação e (b) desidratação e consolidação, no perfil de dopagem da sílica-germânia [122].

Para que se possa fazer a comparação do perfil de dopagem entre a preforma porosa e a consolidada, por causa da retração no volume, é realizada uma normalização desenvolvida para este fim. Sabe-se que a preforma porosa, possui variações na densidade ao longo do raio, ρ , que pode ser melhor determinada por um polinômio, conforme a equação (3-2).

$$\rho(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2, \quad (3-2)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade em função do raio da preforma, r é o raio e a_0 , a_1 e a_2 são constantes.

A densidade na preforma porosa é obtida através da relação da massa e volume (processo de usinagem). A equação (3-3) representa o cálculo da massa, M , da preforma porosa, considerando-se um cilindro de raio, r , e altura, h . E a equação (3-4), o cálculo da massa, M , para a preforma consolidada, de raio, R , altura, H . Igualando-se as equações (3-3) e (3-4), uma relação entre o raio da preforma porosa e a preforma consolidada é obtida conduzindo a uma normalização da posição radial [122].

$$M = \int_0^h \int_0^r \int_0^{2\pi} \rho(r)(r d\theta)(dr)(dz) = 2\pi h \left(\frac{a_0 r^2}{2} + \frac{a_1 r^3}{3} + \frac{a_2 r^4}{4} \right), \quad (3-3)$$

$$M = \rho V = \rho(\pi R^2)H \quad (3-4).$$

3.2 Caracterizações

3.2.1 Usinagem da Preforma Porosa

Na preforma porosa, pode-se ter medidas em uma bolacha retirada da secção transversal da preforma porosa, ou do pó usinado através de uma ferramenta de corte de sílica com avanço na direção x. Na usinagem, a preforma porosa é presa em um mandril e sofre movimentos de rotação e translação (mesmo software utilizado na deposição). Há a retirada de material ao longo de um comprimento desejado (L) e profundidade de aproximadamente 1 mm no diâmetro (D_{in} = diâmetro inicial, D_{fin} = diâmetro final). O pó retirado é pesado (massa) e tem-se então a densidade (ρ) da preforma porosa ao longo do raio. A Figura 3-18 ilustra o processo de usinagem da preforma porosa [120,122].

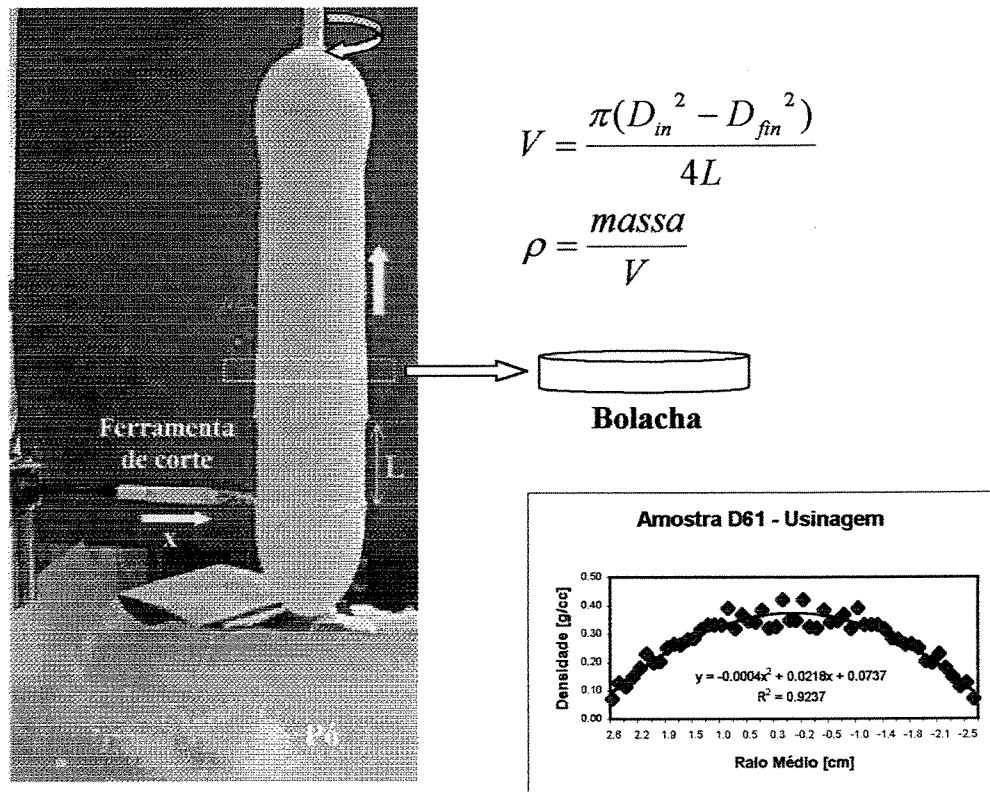


Figura 3-18. Processo de usinagem da preforma porosa.

3.2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-X

Para a determinação do perfil de concentração de germânia ao longo do raio da preforma, foi utilizada a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X, utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X, RIX-3100, da Rigaku Corporation (Figura 3-19), equipado com alvo de Rh excitado com 50 kV e 80 mA e um cristal analisador de LiF (200), com a abertura do diafragma de 10 mm.

As amostras para medidas de FRX podem ser na forma de preforma porosa (pó usinado ou bolacha) e na preforma consolidada. A FRX é a principal técnica para a avaliação do perfil de dopagem da preforma de sílica-germânia VAD. A metodologia e maiores detalhes da técnica estão apresentados na dissertação de mestrado de E. Gusken [123].

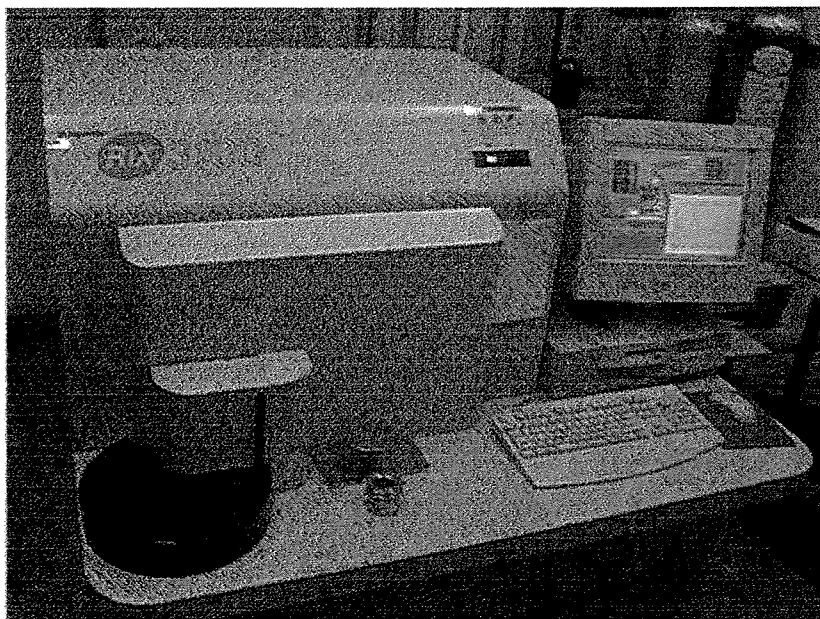


Figura 3-19: Equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios-X.

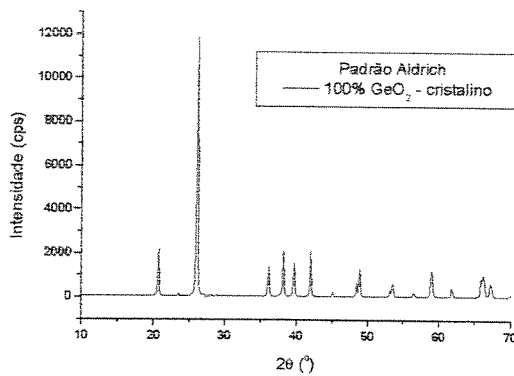
3.2.3 Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em equipamento da Rigaku Co., DMax 2200, utilizando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$ passando por um filtro de Ni e um conjunto de 3 fendas ($\frac{1}{2}$ grau, $\frac{1}{2}$ grau e 0,15 mm). A potência utilizada nos experimentos foi de 0,8 kW (40

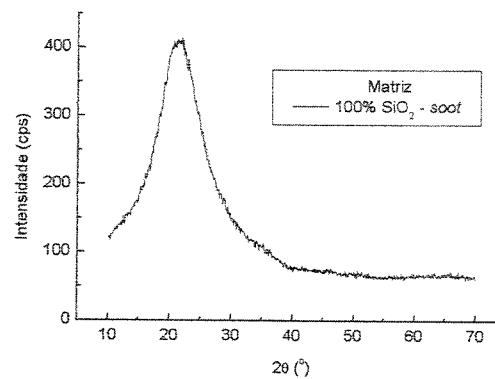
kV e 20 mA). Primeiramente foi realizada uma varredura θ - 2θ de 10° a 70° , com um passo de $\Delta\theta = 0,1^\circ$ e tempo de contagem de 3 segundos por passo. A análise dos difratogramas mostraram a presença de uma única fase cristalina, o GeO_2 hexagonal [124] em amostras de preforma porosa. A partir deste resultado, foi levantada uma curva de calibração para análise quantitativa da fase cristalina. Nas preformas consolidadas, não foi verificada a presença de GeO_2 cristalino.

3.2.3.1 Levantamento da Curva de Calibração

Para o levantamento da curva de calibração, foi utilizado um material da mesma fase cristalina do GeO_2 , ou seja, a fase hexagonal (comercialmente encontrado como *Germanium (IV) oxide*, 99.998%, *electronic grade*, FW.104,59 and d6,239 da Aldrich Chemical Company, Inc., REF 19,947-8 [1310-53-8], lot nº BF0329TZ). Foram misturadas várias concentrações (% em peso) conhecidas em matriz de *soot* de sílica VAD. As pesagens foram realizadas em balança analítica LIBROR L-160D (Shimadzu), com precisão de 0,1 mg. Após a pesagem, as amostras foram misturadas para a homogeneização e compactadas manualmente com auxílio de lâminas de vidro, em um porta-amostras para DRX. Foi feito DRX das amostras de GeO_2 cristalino puro e da matriz de sílica pura (Amostra S35), e os difratogramas estão apresentados na Figura 3-20. Os difratogramas dos padrões preparados da mistura entre a matriz e o GeO_2 cristalino estão representados na Figura 3-21. Para a obtenção da curva de calibração, foi escolhido um pico (o mais intenso, $2\theta \approx 25,9^\circ$, referente ao plano (101)), e feito uma varredura mais lenta, de 25° a 27° , com um passo de $0,01^\circ$ e tempo de 10 s por passo. Foi tomada a intensidade integrada deste pico (área abaixo do pico), fazendo-se as correções do *background*, e obteve-se assim a curva de calibração representada na Figura 3-22. Para o cálculo da concentração de GeO_2 cristalino na preforma porosa, realiza-se a medida de DRX nas mesmas condições em que foram feitas as medidas da curva de calibração. Utilizando-se a curva de calibração, pode-se então obter através da intensidade integrada, a concentração de GeO_2 cristalino presente na amostra. Como na FRX tem-se a concentração de GeO_2 total, a concentração de GeO_2 amorfo pode ser estimada pela diferença entre as análises de FRX e DRX. Através desta técnica, consegue-se estimar quantitativamente concentrações acima de 0,5% de germânia cristalina.



(a)



(b)

Figura 3-20. (a) 100% soot de SiO_2 (matriz); (b) 100% GeO_2 cristalino (padrão).

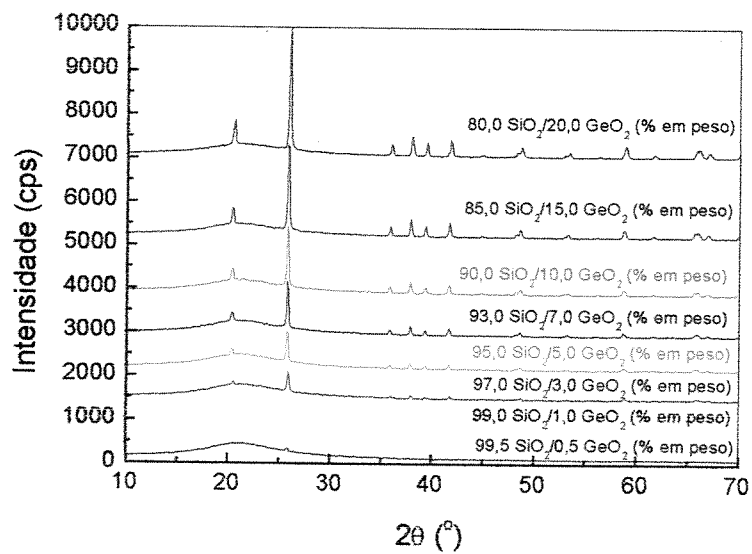


Figura 3-21. Difractogramas da mistura entre matriz de SiO_2 e GeO_2 cristalino.

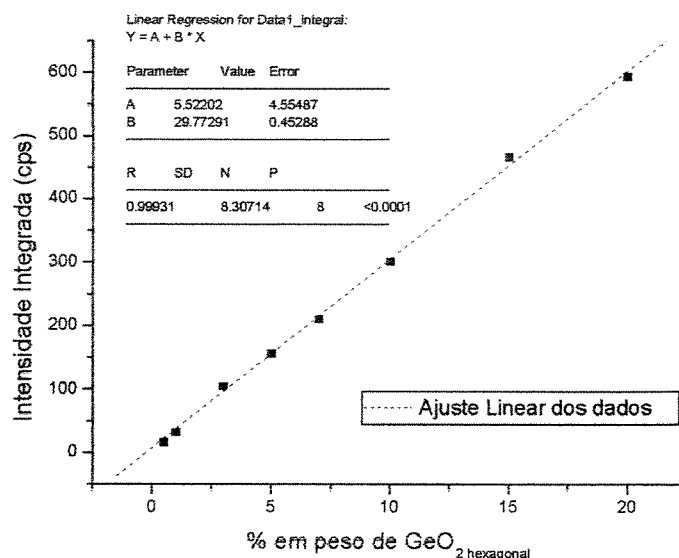


Figura 3-22. Curva de Calibração para determinação de GeO_2 cristalino.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Em algumas amostras, foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura (MEV). Esta técnica permite visualização da estrutura do material, fornecendo algumas informações como: tamanho do agregado, forma de aglomeração, porosidade, presença de fase cristalina do GeO_2 , distância entre as camadas de deposição, entre outros. Para esta técnica, foram utilizados equipamento JEOL, modelo JXA-840A *Electron Probe Microanalyzer*, da UNICAMP/FEM/DEMA, e JEOL, modelo JSM-5900 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Este equipamento trabalha com um limite de magnificação de 100 mil vezes.

As amostras para MEV, devem ser condutoras elétricas e estáveis em vácuo. Porém, as amostras de sílica e sílica-germânia, por não serem condutoras, devem sofrer um processo de metalização da superfície, com a finalidade de torná-las condutoras elétrica. Para tanto, elas foram coladas em uma base condutora, utilizando cola de prata/ou fita dupla face de carbono, e em seguida foi levada para um metalizador Bal-Tec SCD 050 Sputter Coater, utilizando alvo de ouro a 60 mA durante 500 segundos. Para amostras menores, foi utilizado 40 mA, durante 200 segundos. Para analisar as amostras em pó provenientes da usinagem, este foi misturado com acetona e colocado com auxílio de um conta-gotas sobre o porta-amostras. A acetona foi utilizada pois devido à vantagem de ser altamente volátil e não solubilizar o GeO_2 cristalino. O material

poroso deve ser colocado em estufa (~100°C) para retirar completamente a umidade, que é bastante prejudicial durante o processo de metalização. A Figura 3-23 ilustra o procedimento adotado na preparação das amostras para observação no MEV.

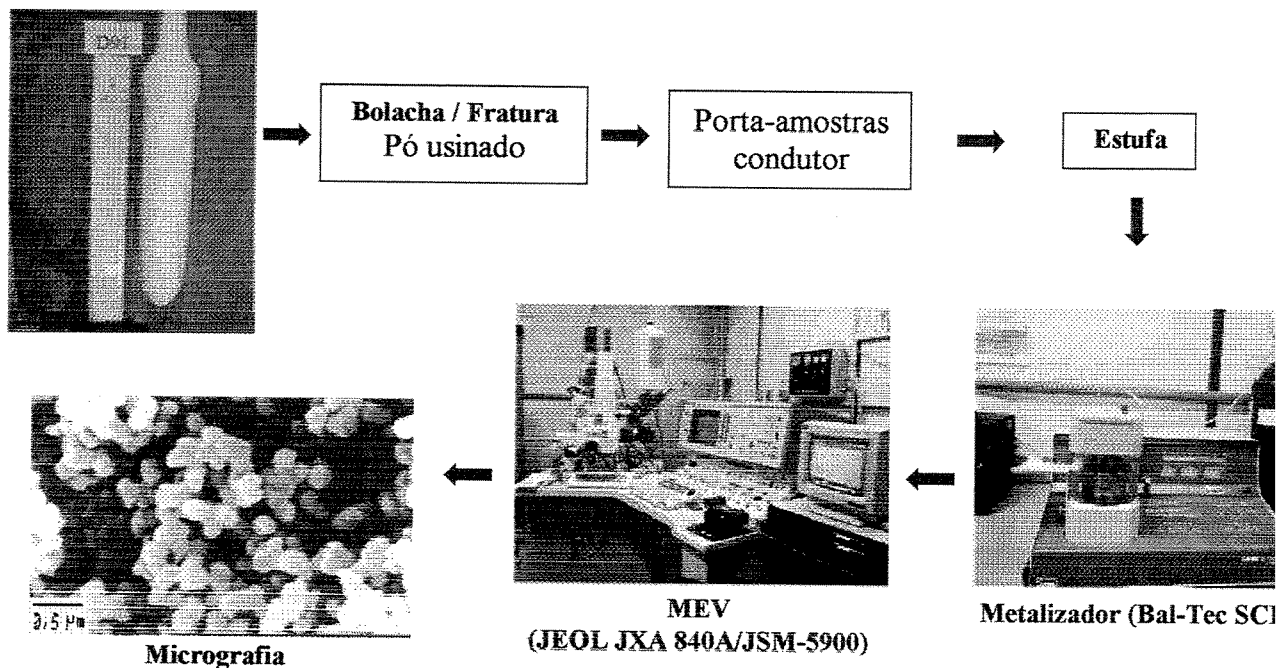


Figura 3-23. Procedimento experimental para observação por MEV.

3.2.5 Espalhamento de raios-X à baixo ângulo

As medidas de espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS) foram realizadas tanto utilizando fonte convencional de Raios-X (LIQC) quanto radiação síncrotron (SPRing-8 e LNLS).

No LIQC, as medidas de SAXS foram conduzidas em um equipamento DMax 2200 da Rigaku International Corporation (Figura 3-24). A radiação CuK_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) foi filtrada com níquel (Ni) e foi utilizado analisador de altura de pulso (*pulse height analyzer – PHA*), obtendo-se feixe com tamanho aproximado de $5,0 \times 0,2 \text{ mm}^2$. Utilizou-se o detector de cintilação (Figura 3-25a) e detector proporcional sensível à posição (PSPC) - Figura 3-25b.

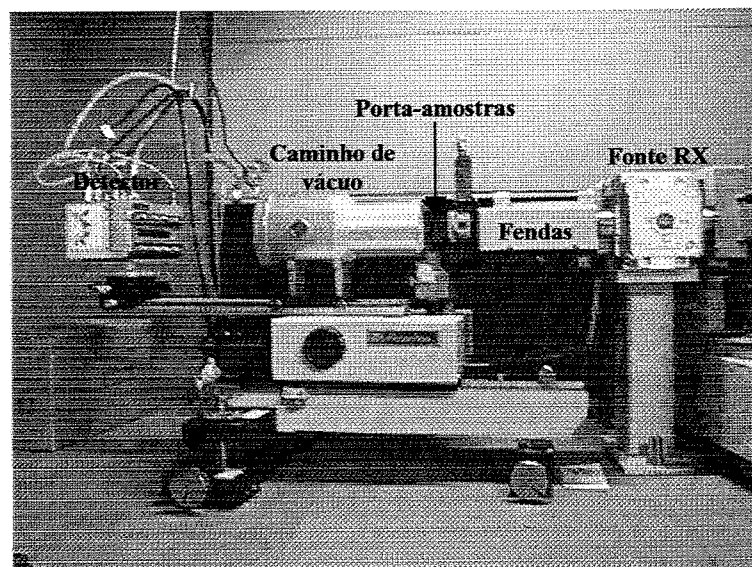


Figura 3-24. Equipamento de SAXS do LIQC (DMax 2200, Rigaku Co.).

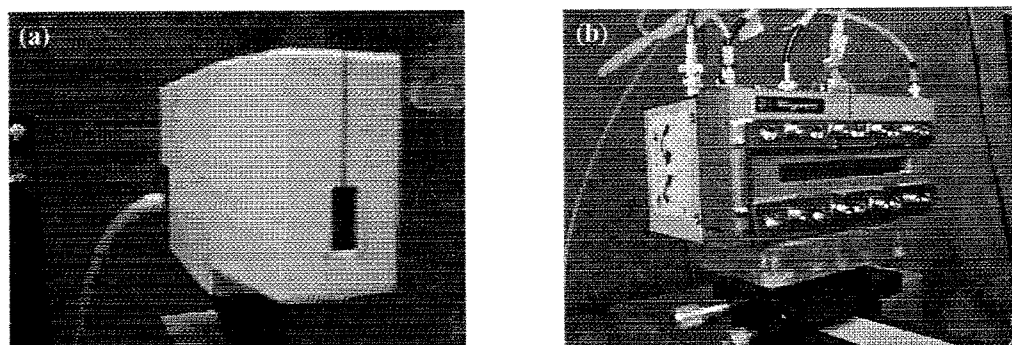


Figura 3-25. (a) Detector de cintilação; (b) PSPC.

A principal diferença entre os detectores é o tempo de medida. Enquanto o detector de cintilação trabalha passo-a-passo, ou seja, mede o espalhamento de somente uma posição angular de cada vez, o detector PSPC é capaz de detectar simultaneamente um vasto intervalo angular de espalhamento. A grande vantagem é que o tempo de medida torna-se muito menor. Além disso, a resolução da medida com o detector de cintilação dependerá do passo angular adotado, enquanto que no PSPC é determinado pelo número de canais. Para cada tipo de detecção, há um procedimento para a correção dos dados de SAXS, que será apresentado a seguir.

3.2.5.1 Detector de Cintilação

Correção dos dados de SAXS utilizando o detector de cintilação

Para a utilização deste detector, é utilizado o modo varredura passo-a-passo, com faixa angular de $0.3^\circ < 2\theta < 20^\circ$, e um goniômetro SASG – *small angle X-ray scattering goniometer*. O esquema do experimento está ilustrado na Figura 3-26.

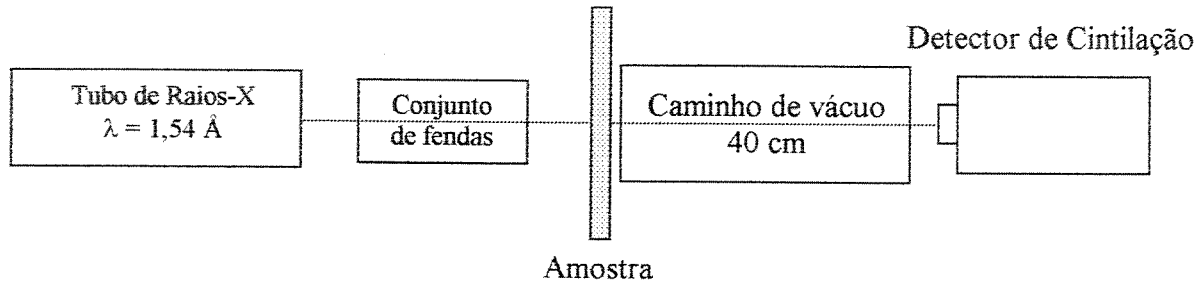


Figura 3-26. Esquema das medidas de SAXS com detector de cintilação.

A correção realizada nos dados de SAXS com o detector de cintilação segue a seguinte metodologia:

$$I_{SAXS} = I_{MED} - I_{PARASITICA}, \quad (3-5)$$

onde I_{SAXS} é a intensidade espalhada pela amostra; I_{MED} é a intensidade que chega no detector de cintilação, que é constituída pelo espalhamento da amostra mais o espalhamento parasita; $I_{PARASITICA}$ é a contribuição da intensidade espalhada pelo ar existente entre a amostra e o detector, ou seja, ar existente entre a amostra e o caminho de vácuo, e entre o caminho de vácuo e o detector; mais o espalhamento instrumental; esta intensidade é estimada através da medida do branco.

Para comparar a intensidade espalhada pela amostra é necessário uma correção que depende da absorção dos raios-X ao atravessar a amostra, uma vez que trabalha-se com o feixe transmitido pela amostra. O fator de absorção, $e^{-\mu t}$, pode ser determinado pela equação (3-6):

$$\frac{I_{amostra}}{I_o} = e^{-\mu t}, \quad (3-6)$$

onde I_{amostra} é a intensidade transmitida pela amostra e I_0 é a intensidade incidente na amostra (feixe direto).

Experimentalmente, I_{amostra} e I_0 é muito difícil de se determinar, pelo fato de que no feixe direto, há uma intensidade muito forte que causa danos ao detector (saturação). Foi utilizada uma amostra de referência (bolacha de soot de sílica pura, S62-19). A escolha da amostra de referência deve possuir um espalhamento à baixo ângulo muito maior do que as amostras a serem analisadas, obtendo-se desta forma uma relação indireta da absorção. O arranjo da amostra, mais a amostra de referência está esquematizado na Figura 3-27.

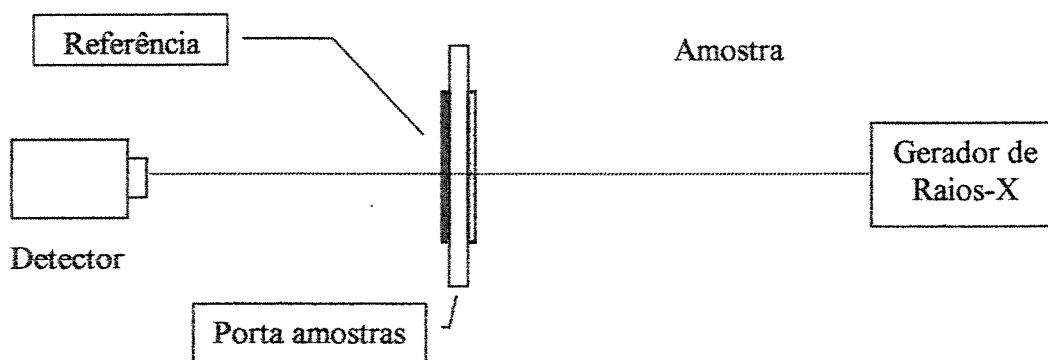


Figura 3-27. Arranjo experimental para medidas de absorção utilizando fonte convencional de raios-X.

Portanto, a intensidade espalhada pela amostra é obtida através da equação (3-7).

$$I_{\text{SAXS}} = I_{\text{MED}} \cdot \frac{I_0}{I_{\text{amostra}}} - I_{\text{PARASÍTICA}} \quad (3-7).$$

3.2.5.2 Calibração do detector PSPC

Como o PSPC foi adquirido posteriormente ao equipamento de SAXS, foi necessária uma adaptação de todo o sistema. Assim, foi necessária a calibração do detector juntamente com toda a eletrônica (ORTEC) - Figura 3-28, que foi feita com o auxílio do Dr. Edilson Tamura, do grupo de detectores do LNLS, utilizando uma fonte contínua de ^{55}Fe . Todos os tipos de detectores possuem uma característica de detecção. No caso do PSPC, a detecção não é contínua, ou seja, há

variações ao longo dos canais. Assim sendo, é levantada uma curva chamada de curva de homogeneidade do detector. Esta curva altera-se com a frequência de utilização e com o tempo. Inicialmente, foi verificada a linearidade de detecção do PSPC. Utilizou-se uma máscara com 19 fendas de 0,05 mm, espaçadas de 5,0 mm cada uma. A fonte de radiação foi colocada a aproximadamente 1 m de distância (raios paralelos) com um caminho de vácuo para não ocorrer espalhamento do ar. O gráfico obtido está representado na Figura 3-29. Através deste gráfico, foi possível a obtenção da relação entre a posição (mm) em função dos canais do PSPC (Figura 3-30).

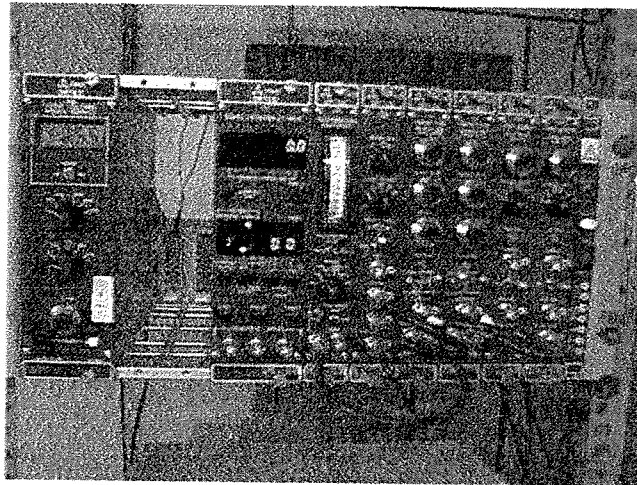


Figura 3-28. Eletrônica ORTEC que controla o PSPC.

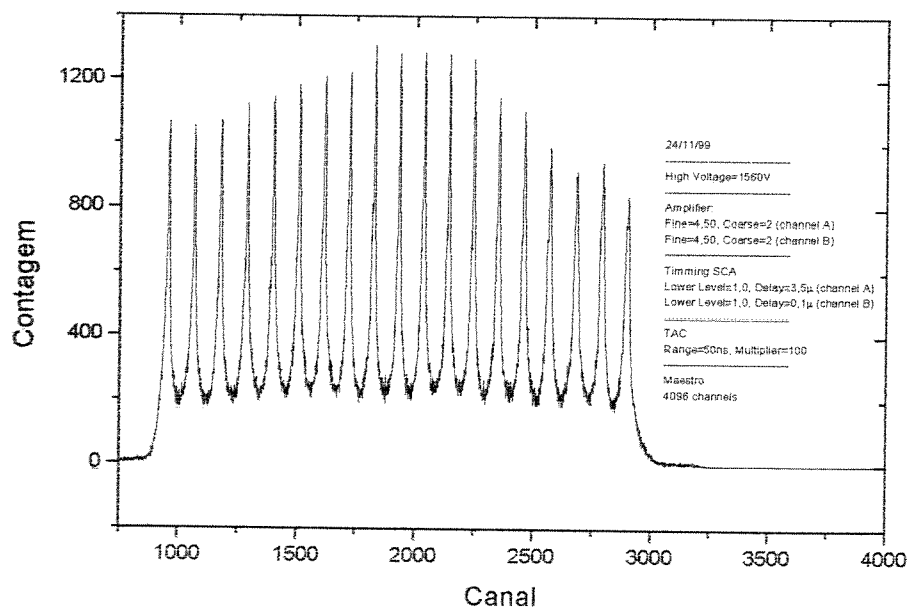


Figura 3-29. Linearidade do PSPC.

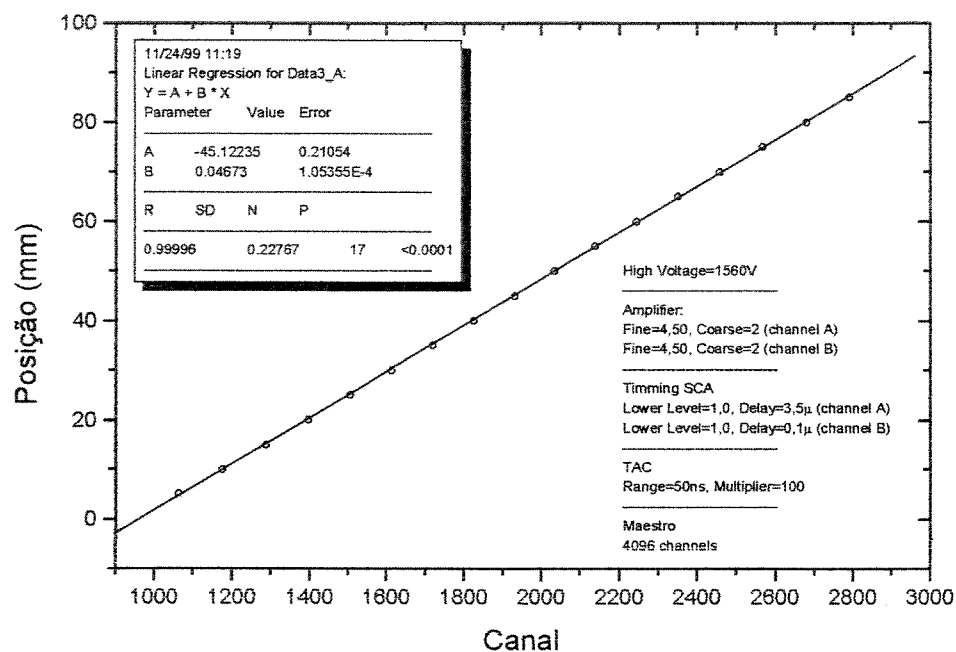


Figura 3-30. Curva Posição (mm) x Canal.

O gráfico da Figura 3-30 fornece então a constante do detector, ou seja, a relação entre a posição e canal (cd), que pode ser utilizado no cálculo da posição angular calculada através de relação trigonométrica. Com a mesma montagem, utilizou-se uma máscara com apenas uma fenda de 0,05 mm, para o cálculo da largura à meia-altura (FWHM), valor utilizado na determinação da resolução do PSPC (Figura 3-31).

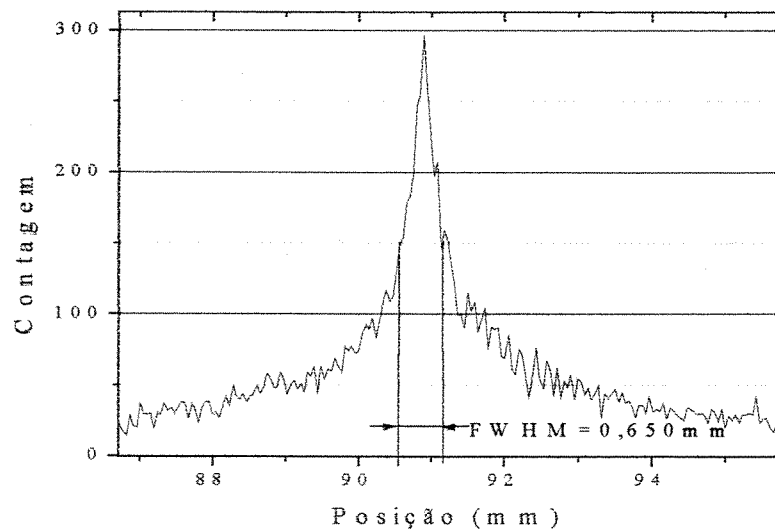


Figura 3-31. Determinação da FWHM.

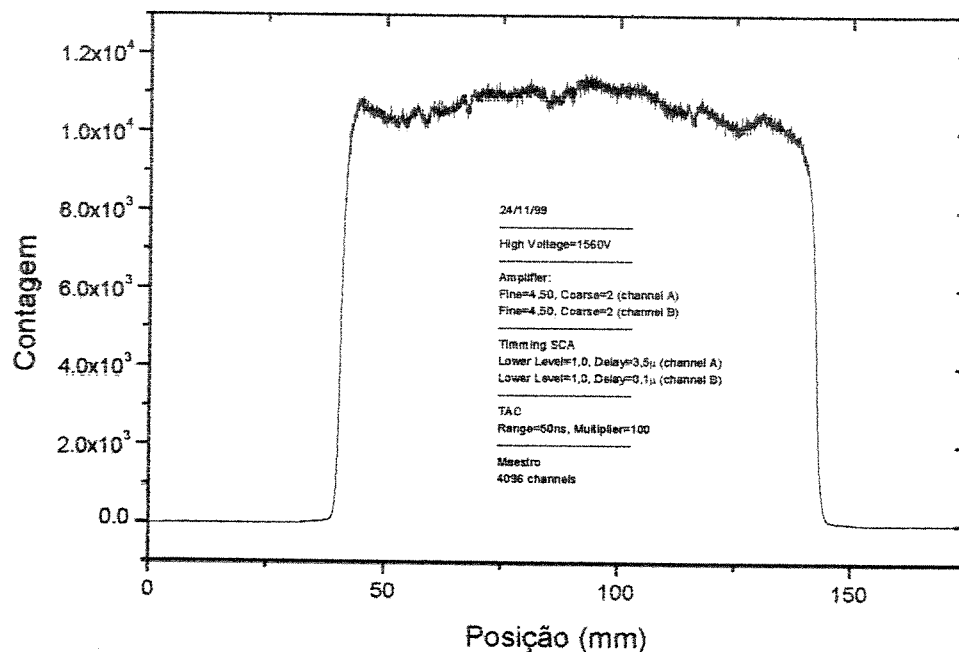


Figura 3-32. Curva de Homogeneidade do PSPC (tempo = 75038,44 s).

A Figura 3-32 ilustra a curva de homogeneidade do PSPC ao longo do comprimento de detecção. Cabe ressaltar, que o comprimento útil de detecção está limitado na faixa de 874 a 3031 canais.

Alinhamento do SAXS

O alinhamento do SAXS foi obtido utilizando-se conjunto de fendas de 0,08 e 0,16 mm, caminho de vácuo de 200 mm e distância da amostra ao PSPC de 400 mm (Figura 3-33).

A contagem máxima que o PSPC detecta é de 20.000 cps, entretanto, para um canal isolado, este valor torna-se menor (cerca de 10.000 cps). Como no feixe direto (zero graus), a intensidade é muito alta (> 20.000 cps), torna-se, portanto necessário a colocação de uma barreira para impedir que o feixe direto sature o detector. O *beam-stopper* possui esta função, e foi posicionado dentro do caminho de vácuo, conforme pode-se visualizar no esquema da Figura 3-34. Foram colocados vários tamanhos de *beam-stopper*, porém, o de 0,95 mm de espessura mostrou-se a melhor opção. O *beam-stopper* foi confeccionado de placas de chumbo prensadas.

O posicionamento foi feito de modo que ficasse aproximadamente no centro, barrando o feixe direto, conforme se pode visualizar no gráfico da Figura 3-35.

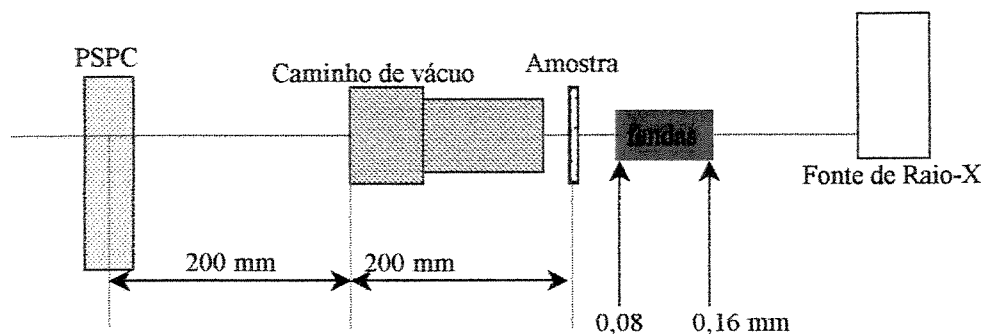


Figura 3-33. Montagem experimental do SAXS utilizando o PSPC e fonte convencional de raios-X.

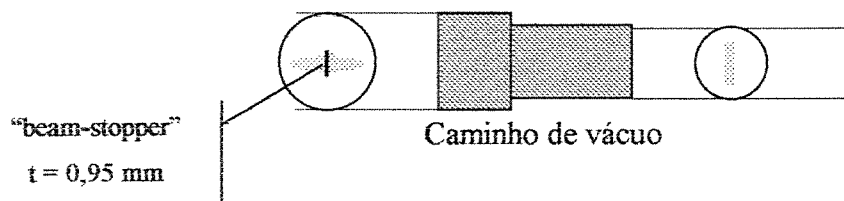


Figura 3-34. Posicionamento do "beam-stopper" no caminho de vácuo.

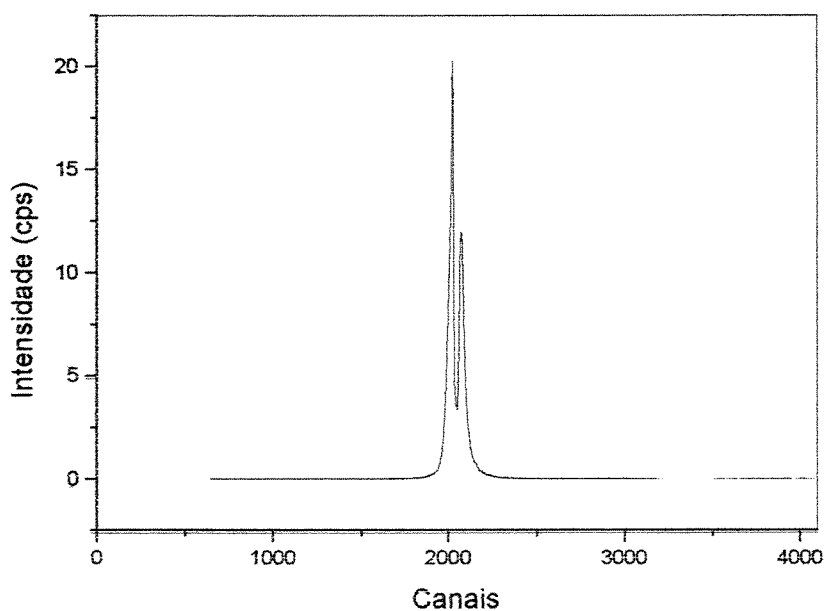


Figura 3-35. Espalhamento Parasita – posicionamento do "beam-stopper".

Calibração Angular

Pode-se determinar o ângulo de espalhamento (2θ) através da posição de incidência do feixe direto no detector (canal zero, C_z), a distância entre amostra-detector (D) e a distância entre dois canais consecutivos (constante K , coeficiente angular da curva de linearidade do PSPC $\Rightarrow$ relação mm/canal). O ângulo de espalhamento associado a um canal C será dado por:

$$2\theta = \arctan\left[\frac{(C - C_z) \cdot K}{D}\right]. \quad (3-8)$$

Experimentalmente, para a calibração angular, foi utilizada uma amostra de ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) (Anexo 3). Esta amostra possui picos conhecidos que são detectáveis em experimentos de SAXS (Figura 3-36), onde os dados estão representados na Tabela 3-II.

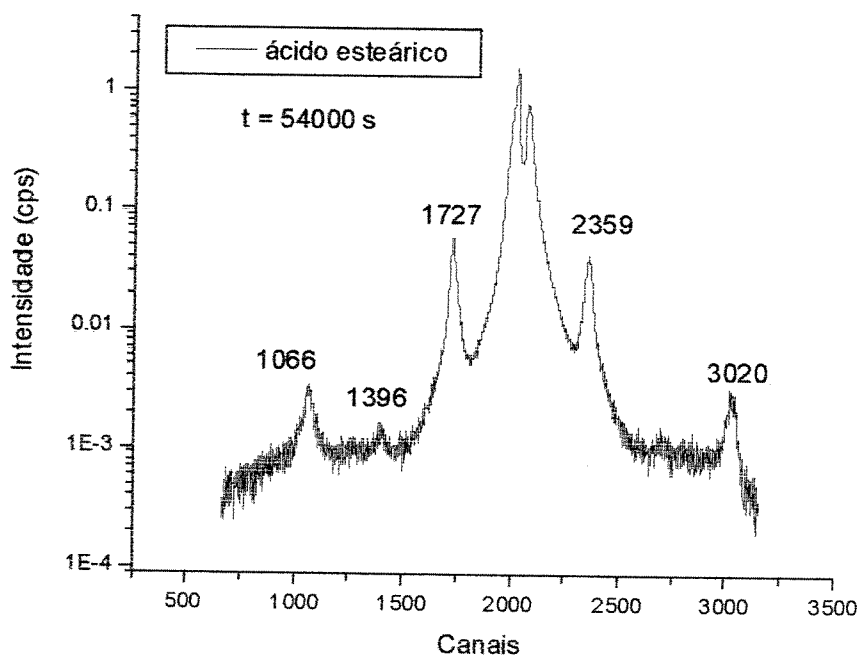


Figura 3-36. SAXS de ácido esteárico.

Tabela 3-II. Dados para a Calibração Angular

Pico	2θ (graus) [124]	Intensidade	Canal
1	-2,228	999	1.727
2	-4,447	44	1.396
3	-6,665	206	1.066
4	2,228	999	2.359
5	6,665	206	3.020

Para a montagem experimental utilizada, a relação angular é dada por:

$$2\theta = (C - C_z) \cdot K = (C - 2043) \cdot 6,8003 \cdot 10^{-3}. \quad (3-9)$$

Correção dos dados de SAXS utilizando o PSPC

A correção dos dados de SAXS utilizando o PSPC é similar ao detector de cintilação. Entretanto, como o PSPC não possui a mesma eficiência ao longo dos canais, torna-se necessário a normalização pela curva de homogeneidade do detector. Assim, através da equação (3-7), obtém-se a equação (3-10).

$$I_{\text{SAXS}} = \frac{I_{\text{MED}} \cdot \frac{I_o}{I_{\text{amostra}}} - I_{\text{PARASÍTICA}}}{I_H}, \quad (3-10)$$

onde I_H é intensidade obtida através da calibração do PSPC (curva de homogeneidade do detector).

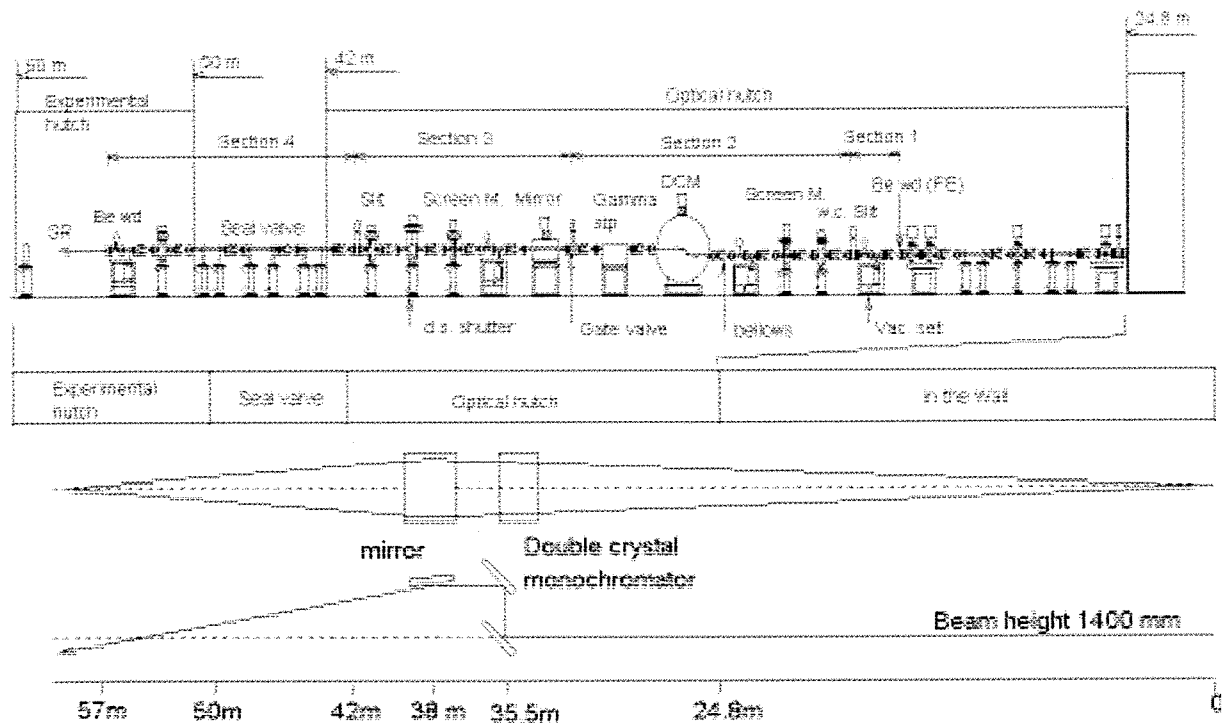


Figura 3-38. Transporte do feixe da linha de luz BL040B2 do Spring-8 [126].

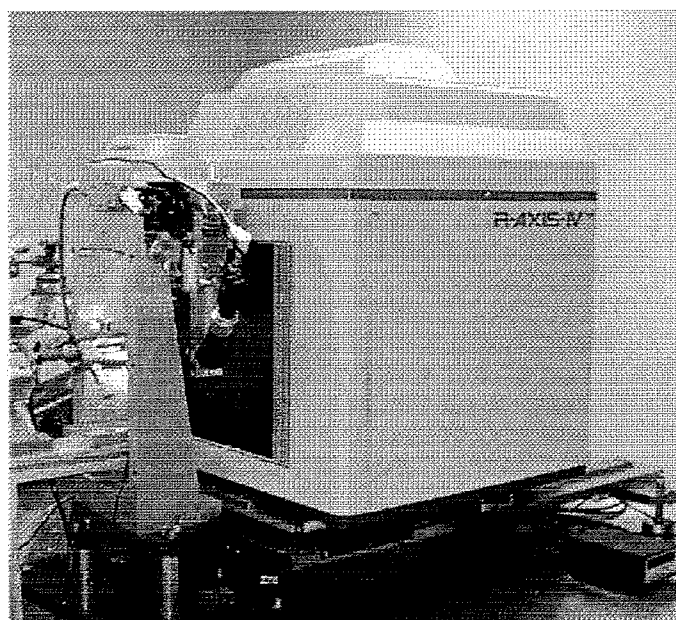


Figura 3-39. Foto do Detector “Imaging Plate” – R-Axis IV⁺⁺, Rigaku Co.

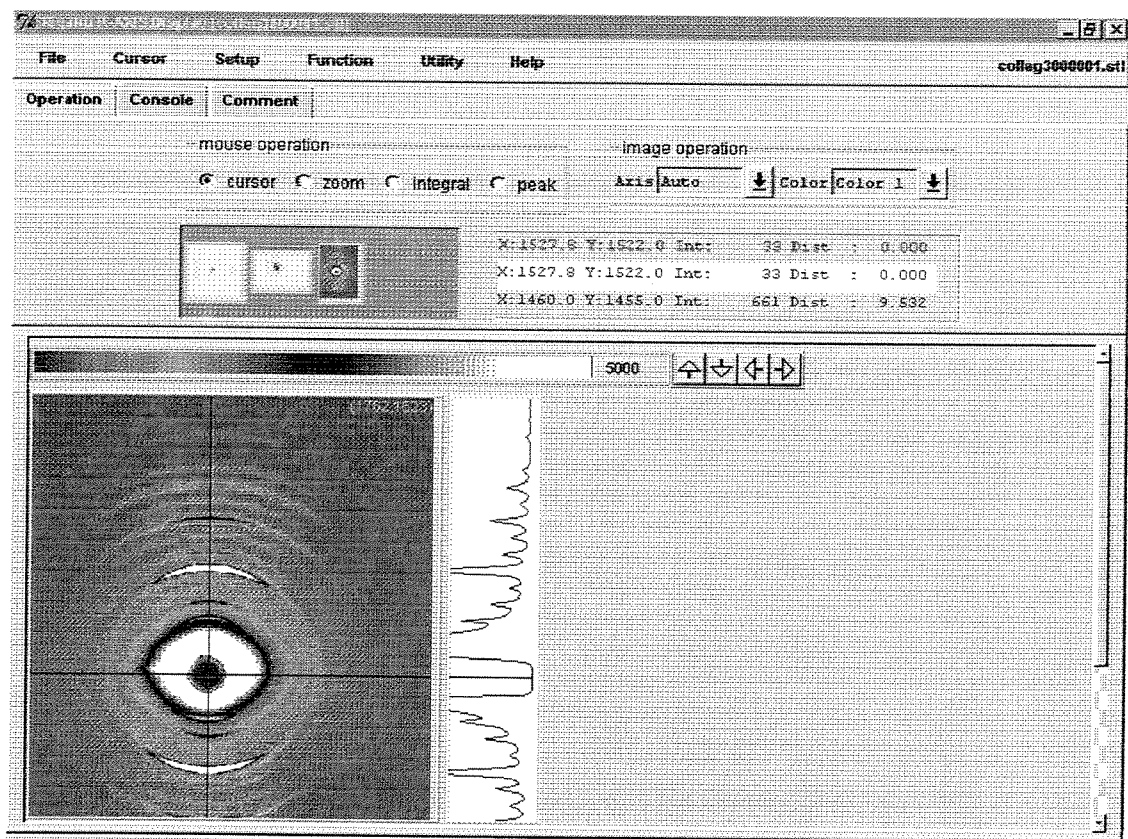


Figura 3-40. Imagem obtida no IP da amostra de colágeno de ave.

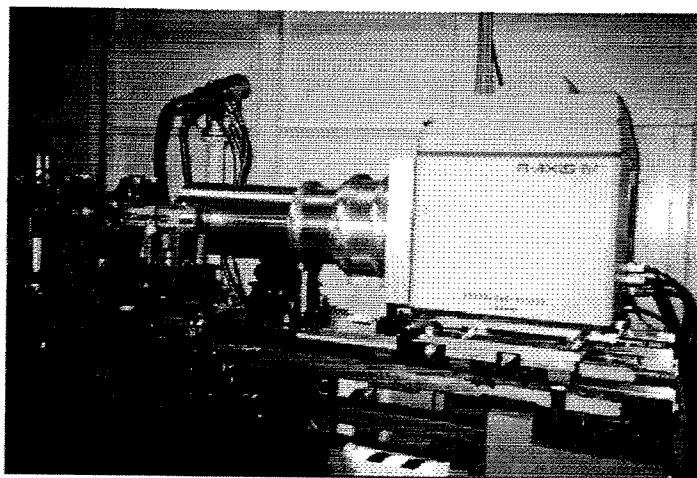


Figura 3-41. Detector IP e o caminho de vácuo de 1000 mm.

3.2.6.2 Determinação da distância amostra-detector

Foi utilizada uma amostra de colágeno de ave para a determinação da distância entre a amostra e o detector. A relação utilizada para esta medida foi a relação de Bragg,

$$2.d.\text{sen}\theta = \lambda, \quad (3-11)$$

onde d é a distância interplanar, θ é metade do ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada.

Através da Figura 3-42, obtém-se a relação da equação (3-12).

$$\text{tg}2\theta = \frac{l}{L} \Rightarrow 2\theta = \text{arctg} \frac{l}{L}, \quad (3-12)$$

onde l é a distância de espalhamento impressa no IP (quantidade de pixels); L é a distância entre a amostra e o detector.

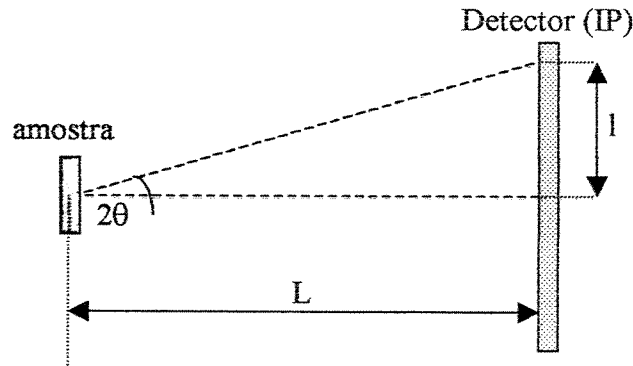


Figura 3-42. Esquema para a determinação da distância amostra-detector (L).

Considerando o pico de 6ª ordem do colágeno e utilizando as equações 3-11 e 3-12, obtém-se:

$$\theta_6 = \arcsen\left(\frac{\lambda}{2d_6}\right), \quad (3-13)$$

$$\operatorname{tg} 2\theta_6 = l_6 \frac{c}{L}, \quad (3-14)$$

Sabe-se que d_6 é a distância de ordem 6 do colágeno e é igual a 653 Å [127]. Assim, $d_6 = 653/6 = 108,83$ Å. Substituindo-se $d_6 = 108,83$ Å nas equações 3-13 e 3-14, e sabendo-se que c é o tamanho do pixel (0,1 mm), obtém-se os valores da distância amostra-detector (L) listadas na Tabela 3-III.

Tabela 3-III. Determinação da distância amostra-detector.

E (keV)	λ (Å)	θ (graus)	$\operatorname{tg} 2\theta_6$	l_6	L (mm)
11,0745	1,11954	0,2947	0,0103	104	1011
11,0545	1,12157	0,2952	0,0103	105	1019
11,0045	1,12667	0,2966	0,0104	105	1014
10,8045	1,14752	0,3021	0,0105	107	1015

Portanto, tirando-se a média entre as energias utilizadas, pode-se determinar a distância entre a amostra e o detector, **$L = 1015$ mm**.

Assim, para se determinar o ângulo de espalhamento, tem-se a relação c/L , conforme equação (3-15).

$$\frac{c}{L} = \frac{0,1}{1.015} = 9,854 \cdot 10^{-5}, \quad (3-15)$$

$$2\theta = \operatorname{arctg}\left(\frac{c}{L} x\right). \quad (3-16)$$

Utilizando-se as equações 3-15 e 3-16, pode-se calcular o ângulo de espalhamento, onde x é o número de pixels no detector IP. O gráfico da Figura 3-43 mostra a intensidade de espalhamento em função do ângulo de espalhamento para a amostra de colágeno, obtido experimentalmente.

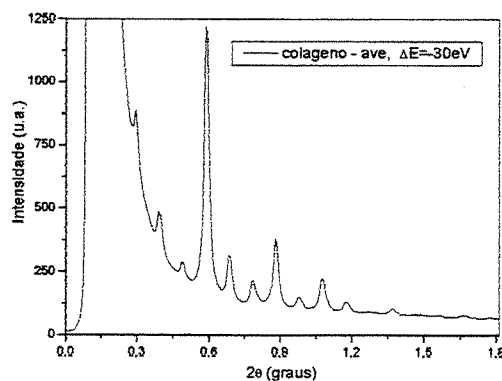


Figura 3-43. Dado experimental: colágeno.

Em algumas medidas, o detector IP foi ligeiramente deslocado, apresentando outro valor de $c/L = 9,929 \cdot 10^{-5}$.

As amostras de sílica-germânia VAD observadas por ASAXS foram na forma de pó provenientes da usinagem da preforma porosa, prensadas em um porta-amostras de acrílico e as amostras consolidadas foram fatiadas e desbastadas com SiC até uma espessura suficiente para fornecer um μt próximo de 1 (μ é o coeficiente de absorção de massa e t é a espessura da amostra). O posicionamento das amostras para medidas de ASAXS foi feito através de um estágio XY devidamente posicionado. Nas amostras consolidadas, foi selecionada a posição de medida a partir do centro, com exceção da amostra D75-I, que foi retirada da periferia da preforma e na direção longitudinal. Somente uma amostra foi medida na forma de bolacha da preforma porosa.

Medidas Experimentais conduzidas no BL40B2 (Spring-8)

As amostras de sílica-germânia VAD observadas por ASAXS foram na forma de pó provenientes da usinagem da preforma porosa, prensadas em um porta-amostras de acrílico e as amostras consolidadas foram fatiadas e desbastadas com SiC até uma espessura suficiente para fornecer um μt próximo de 1 (μ é o coeficiente de absorção de massa e t é a espessura da amostra). O posicionamento das amostras para medidas de ASAXS foi feito através de um estágio XY devidamente posicionado. Nas amostras consolidadas, foi selecionada a posição de

medida a partir do centro, com exceção da amostra D75-I, que foi retirada da periferia da preforma e na direção longitudinal.

Para as amostras consolidadas, inicialmente foi determinada a realização de 3 medidas de 100 segundos cada, e para amostras em pó, 3 medidas de 5 segundos cada. No decorrer dos experimentos, foi feito com 300 segundos para amostras consolidadas e 10 segundos para amostras em pó.

As medidas foram realizadas utilizando-se uma câmara de ionização (IC1) de 5 cm de comprimento total (4 cm de comprimento efetivo) para monitorar o feixe incidente na amostra (esquema da Figura 3-44a). Assim, para cada medida obteve-se um valor relativo ao número de fótons incidentes na amostra, lido no IC1. Para se obter a relação da absorção da amostra, afastou-se o detector, e posicionou-se uma outra câmara de ionização (IC2) de 17 cm de comprimento total (15 cm de comprimento efetivo), conforme mostra esquema da Figura 3-44b. O gás N_2 foi utilizado para preencher o IC. Toda a instrumentação para controle e aquisição de dados é totalmente informatizada. O sistema de automação da linha de luz (óptica de raios-X, sistema de fendas, aquisição de dados) utiliza a plataforma LABVIEW. O posicionamento da amostra para medida é feito através de um estágio XY devidamente calibrado para que o feixe de raios-X incida no centro do porta-amostras.

Inicialmente foi selecionada a energia a ser utilizada nas medidas experimentais, que foi a borda de absorção (K-edge) do Germânio ($E = 11,1045$ keV). Foram selecionadas 4 energias abaixo da borda de absorção: -30, -50, -100 e -300 eV, que estão listadas na Tabela 3-IV.

Tabela 3-IV. Energias utilizadas nas medidas de ASAXS.

E (keV)	ΔE (eV)	λ (Å)
11,0745	-30	1,11954
11,0545	-50	1,12157
11,0045	-100	1,12667
10,8045	-300	1,14752

Legenda: E = energia; ΔE = variação de energia abaixo da borda de absorção do Ge_{K-edge} ; λ = comprimento de onda da radiação utilizada.

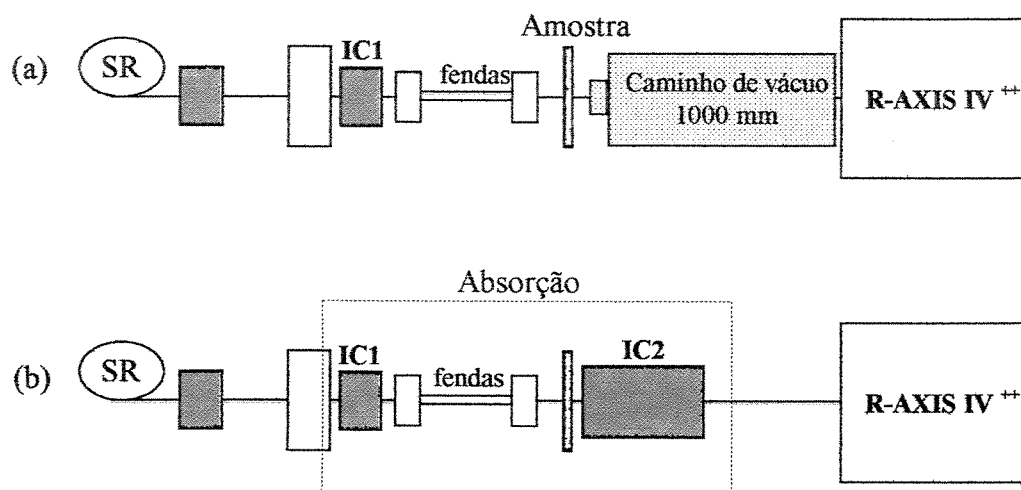


Figura 3-44. Desenho esquemático: (a) Medida experimental; (b) absorção da amostra.

3.2.6.3 Correção dos Dados

Absorção

Uma vez que no ASAXS trabalha com transmissão, a absorção da amostra é um parâmetro bastante importante na redução dos dados. O esquema deste processo de absorção é representado na

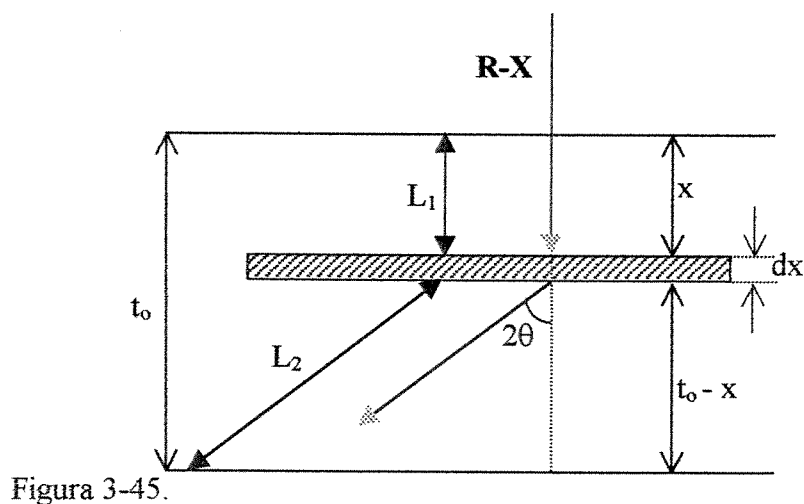


Figura 3-45.

Figura 3-45. Esquema da absorção.

Modelamento:

L_1 é o caminho percorrido pelo feixe de raios-X até o elemento espalhador de espessura dx , onde é espalhado para o caminho L_2 . Considerando-se:

$$L_1 = x, \quad L_2 = \frac{t_o - x}{\cos 2\theta} \quad \text{e} \quad \cos 2\theta = 2\cos^2 \theta - 1 = 1 - \sin^2 \theta, \quad (3-17)$$

o caminho percorrido pelo feixe será a soma de L_1 e L_2 . Assim:

$$L_1 + L_2 = x + \frac{t_o - x}{\cos 2\theta} = \frac{1}{\cos 2\theta} [x(\cos 2\theta - 1) + t_o] = \frac{1}{\cos 2\theta} [t_o - 2x \sin^2 \theta] \quad (3-18)$$

$$L_1 + L_2 = \frac{t_o}{\cos 2\theta} - \frac{2 \sin^2 \theta}{\cos 2\theta} x \quad (3-19)$$

Sabendo-se que a absorção dos raios-X é dado por pela equação (3-20),

$$\frac{I}{I_o} = e^{-\mu_s t_o}, \quad (3-20)$$

onde I é a intensidade do raio-X transmitido pela amostra e o I_o é a intensidade do raio-X incidente na amostra; μ_s é o coeficiente de absorção de massa da amostra e t_o é a espessura.

Como os raios-X percorre o caminho $L_1 + L_2$ na amostra (

Figura 3-45), e substituindo a equação (3-19) em (3-20), temos que a absorção é dada por:

$$e^{-\mu_s (L_1 + L_2)} = e^{\frac{-\mu_s t_o}{\cos 2\theta}} e^{\frac{2 \sin^2 \theta}{\cos 2\theta} \mu_s x} \quad (3-21)$$

Fazendo-se a integral, temos:

$$\int_0^{t_o} e^{\frac{-\mu_s t_o}{\cos 2\theta}} e^{\frac{2 \sin^2 \theta}{\cos 2\theta} \mu_s x} dx \quad (3-22)$$

Desenvolvendo-se a equação (3-22) temos:

$$\begin{aligned} \int_0^{t_o} e^{\frac{-\mu_s t_o}{\cos 2\theta}} e^{\frac{2 \sin^2 \theta}{\cos 2\theta} \mu_s x} dx &= \frac{\cos 2\theta}{2\mu_s \sin^2 \theta} e^{\frac{\mu_s t_o}{\cos 2\theta}} e^{\frac{2\mu_s \sin^2 \theta}{\cos 2\theta} x} \Big|_0^{t_o}, \\ &= \frac{\cos 2\theta}{2\mu_s \sin^2 \theta} e^{\frac{\mu_s t_o}{\cos 2\theta}} \left(e^{\frac{2\mu_s t_o \sin^2 \theta}{\cos 2\theta}} - 1 \right), \\ &= \frac{\cos 2\theta}{2\mu_s \sin^2 \theta} \left(e^{-\mu_s t_o} - e^{\frac{-\mu_s t_o}{\cos 2\theta}} \right). \end{aligned} \quad (3-23)$$

Definindo-se a constante c como sendo:

$$c \equiv \frac{1 - \cos 2\theta}{\cos 2\theta} = \frac{2 \sin^2 \theta}{\cos 2\theta}. \quad (3-24)$$

Substituindo-se o valor de c na equação (3-23) temos:

$$= \frac{1}{\mu_s} \frac{\cos 2\theta}{2 \sin^2 \theta} e^{-\mu_s t_o} \left(1 - e^{-\mu_s t_o \left(\frac{1 - \cos 2\theta}{\cos 2\theta} \right)} \right) = \frac{e^{-\mu_s t_o}}{\mu_s c} (1 - e^{-\mu_s t_o c}). \quad (3-25)$$

Portanto, a absorção da amostra é dada por A_s :

$$A_s = \frac{e^{-\mu_s t_o}}{\mu_s c} (1 - e^{-\mu_s t_o c})$$

$$c \equiv \frac{1 - \cos 2\theta}{\cos 2\theta}$$

Experimentalmente, os valores de μ_s são calculados à partir dos dados coletados das câmaras de ionização IC1 e IC2 (Figura 3-44). Porém, como IC1 e IC2 possuem tamanhos diferentes, os valores foram corrigidos a partir dos dados da absorção do ar, calculando-se a média dos valores, a relação IC1/IC2 = 0,2550 ± 0,0035.

Para o cálculo da absorção da amostra, também é necessário se conhecer o valor da densidade do material. Para as amostras em pó, foi calculada a densidade pesando-se o pó e medindo-se o volume do porta-amostras, pela relação *densidade = massa/volume*. Porém, para as amostras consolidadas, como há variação da densidade com a concentração de GeO₂ e há um perfil de dopagem na direção radial, a densidade foi estimada utilizando-se a relação da equação (3-26) [[114].

$$d = \frac{M_2 x + (1-x)M_1}{\frac{M_1(1-x)}{d_1} + x \cdot \frac{M_2}{d_2}}, \quad (3-26)$$

onde d é a densidade da sílica-germânia;

$M1$ e $M2$ é a massa molecular da sílica e germânia, respectivamente; ($M1 = 60,0843g$, $M2 = 104,5888g$)

$d1$ e $d2$ é a densidade da sílica e germânia, respectivamente; ($d1 = 2,202 \text{ g/cm}^3$; $d2 = 3,604 \text{ g/cm}^3$)

x é a fração molar da germânia.

Todos os valores calculados para o tratamento dos dados de ASAXS estão representados no Anexo 4.

Número de Fótons

Para que se possa comparar uma amostra com outra em diferentes energias e uma vez que a intensidade do feixe no síncrotron muda com o tempo, há a necessidade de se normalizar a intensidade. Esta normalização é feita pelo número de fótons incidentes na amostra, seguindo-se a equação (3-27). A Figura 3-46 mostra a montagem experimental,

$$Po = \frac{\varepsilon \cdot I_m}{(1 - e^{-\mu_i t_e}) E_p e A V} e^{-\frac{\mu_i (t_t + t_e)}{2}} e^{-\mu_a l_1}, \quad (3-27)$$

onde: Po é o número de fótons incidentes na amostra;

ε é a energia para formar par de íons na câmara de ionização, que para o $N_2 = 27$ eV ;

μ_i é o coeficiente de absorção para ionização do gás N_2 ;

μ_a é o coeficiente de absorção do ar;

t_e é o comprimento efetivo da câmara de ionização ($t_e = 4,0$ cm);

t_t é o comprimento total da câmara de ionização ($t_t = 5,0$ cm);

l_1 é a distância entre a amostra e a câmara de ionização ($l_1 = 3,0$ cm);

E_p é a energia do feixe incidente;

e é a carga do elétron ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) ;

A é o ganho de amplificação ($i \Rightarrow V$);

V é o fator de conversão ($V \Rightarrow f$).

Os valores de A e V são constantes ($AV = 1$).

Para o cálculo do coeficiente de absorção do ar μ_a (equação (3-27)) utilizou-se como composição do ar: 0,93% átomos de Ar; 78,06% átomos de N_2 e 21,01% átomos de O_2 ; e densidade $\rho_a = 1,229 \cdot 10^{-3}$ g/cm³. E para o cálculo do coeficiente de absorção do gás da câmara de

ionização (μ_i), foi utilizada a densidade do N_2 ($\rho_{N_2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$). Os coeficientes de absorção de massa utilizados para os elementos são tabelados [113]. A Tabela 3-V mostra os valores obtidos para as diferentes energias:

$$\left(\frac{\mu_a}{\rho_a} \right) = w_{Ar} \left(\frac{\mu_{Ar}}{\rho_{Ar}} \right) + w_{N_2} \left(\frac{\mu_{N_2}}{\rho_{N_2}} \right) + w_{O_2} \left(\frac{\mu_{O_2}}{\rho_{O_2}} \right), \quad (3-28)$$

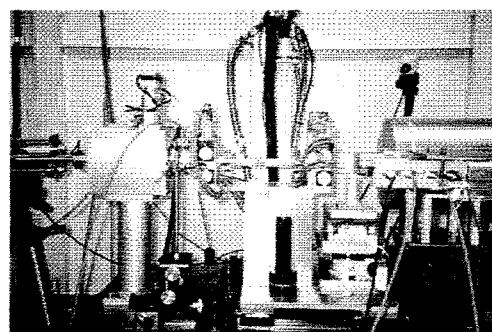
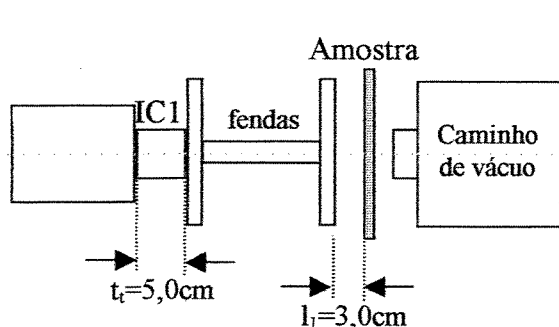


Figura 3-46. Montagem experimental para contagem do número de fótons incidentes na amostra.

Tabela 3-V. Dados para o cálculo do μ_a e μ_i .

Energia (keV)	$(\mu/\rho)_{Ar}$	$(\mu/\rho)_N$	$(\mu/\rho)_O$	$(\mu/\rho)_a$	μ_a (1/cm)	μ_i (1/cm)
11,0745	47,8346	2,70564	4,17583	3,62579	4,7937E-3	3,3821E-3
11,0545	48,0858	2,72013	4,19845	3,64521	4,5404E-3	3,4002E-3
11,0045	48,7213	2,75683	4,25574	3,69437	4,4800E-3	3,4460E-3
10,8045	51,3774	2,91085	4,49605	3,90051	4,4561E-3	3,6386E-3

Os dados calculados de P_0 para todas as medidas experimentais estão representados no Anexo 4.

A seguir, é apresentado um resumo do tratamento dos dados de ASAXS:

1. Obtenção dos dados de ASAXS com o IP.

2. Transformar a imagem do IP em dados ASCII através da média radial (*radial average*). Faz-se uma média da intensidade radialmente, transformando em duas colunas: pixels, intensidade (I1).
3. Transformar pixels em ângulo (2θ), utilizando a relação c/L .
4. Transformar ângulo (2θ) em $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$.
5. Normalização do tempo de medida (t): $I_t = I_1/t$
6. A intensidade (I_t) é corrigida pela absorção (A_s) da amostra $\Rightarrow I_2 = I_t/A_s$
7. A intensidade (I_2) é corrigida pelo número de fótons (P_o) $\Rightarrow I_3 = I_2/P_o$
8. Para as amostras onde foram medidos 3 vezes, faz-se então a média entre as 3 medidas.
9. Correção do Ar: $I_4 = I_3 - I_{ar}$

Tanto os dados de SAXS quanto de ASAXS, depois de realizadas todas as correções, extrai-se informações estruturais sobre a flutuação na densidade eletrônica (Rg) aplicando aproximações de Guinier e de Hosemann.

3.2.7 Espalhamento de raios-X à ultra-baixo ângulo

O equipamento espalhamento de raios-X à ultra-baixo ângulo (VSAXS - *Very small angle X-ray scattering*) é constituído basicamente pela montagem da difração de raios-X (equipamento Dmax 2200, Rigaku Co.) com arranjo de múltiplos cristais: um cristal assimétrico (*fore-crystal*) e um par de cristais monocro-analisadores *channel-cut* de Si (111). Foi utilizado tubo de raios-X de foco fino com radiação CuK_α e um goniômetro de alta resolução angular. As medidas foram conduzidas com um motor de passo para controlar o goniômetro, fornecendo com tempo de contagem 60 s. Como esta técnica detecta o espalhamento com resolução angular da ordem de segundos de arco, qualquer perturbação no equipamento pode desalinhar o feixe de raios-X, então a montagem experimental foi feita em uma mesa antivibratória. Foram realizados dois alinhamentos com resoluções angulares diferentes, um com a largura à meia altura (FWHM) igual a 30,3 segundos de arco e outra com 11,3. As amostras foram posicionadas entre os dois cristais monocromadores, segundo o desenho esquemático da Figura 3-47. As amostras foram

fatiadas e desbastadas com disco abrasivo para satisfazer a condição $\mu t \approx 1$ (onde μ é o coeficiente de absorção linear, e t a espessura da amostra).

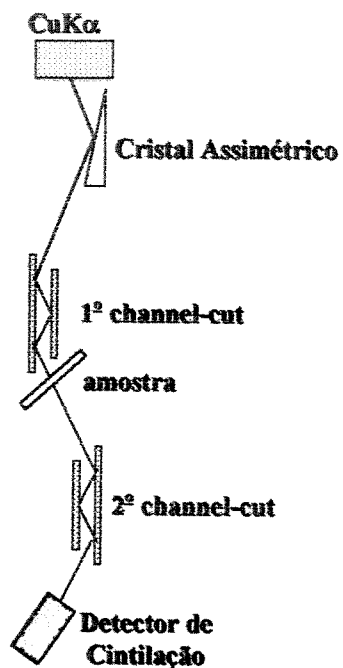


Figura 3-47. Desenho esquemático da montagem de VSAXS.

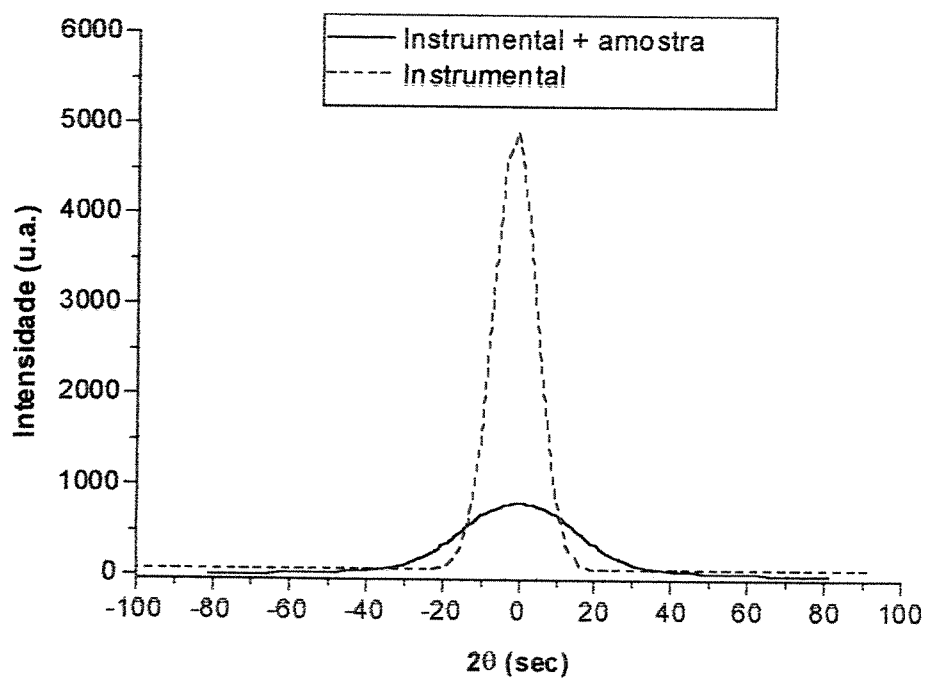


Figura 3-48. VSAXS da amostra e instrumental.

O menor ângulo espalhado foi medido a partir de ~ 1 seg de arco, estendendo o limite de detecção da flutuação da densidade eletrônica da ordem de vários micra em termos de raio de giro (R_g), que foi estimado através da aproximação de Guinier, pela seguinte equação [128-131]:

$$R_g = \frac{\lambda \cdot \sqrt{3.0,8325}}{2 \cdot \pi \cdot w_{1/2}}, \quad (3-29)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação empregada e $w_{1/2}$ é a largura à meia-altura do pico central da medida de VSAXS, deconvolucionada pelo efeito instrumental, que é dado pela equação (3-30).

$$w_{1/2 \text{ (amostra)}} = \left(w_{1/2 \text{ (amostra+instrumental)}} - w_{1/2 \text{ (instrumental)}} \right)^{1/2}, \quad (3-30)$$

Capítulo 4

4 Resultados e Discussões

4.1 Deposição de sílica-germânia

Foram realizadas cerca de 110 deposições de preformas de sílica dopada com germânia e 110 de sílica pura. No início do projeto, não havia um controle estável da deposição produzindo preformas porosas heterogêneas (Figura 4-1), que após a implantação de dispositivos de controle e automação [115], pode-se produzir preformas com bastante estabilidade dimensional, desejável para se obter melhor dopagem [116,117]. Com maior autonomia dos gases, a deposição pôde se prolongar por um tempo mais longo, produzindo-se como consequência, uma preforma de maiores dimensões (até o fim do curso da câmara, em torno de 70 cm) (Figura 4-1).

Como os parâmetros de deposição são interligados, há uma certa dificuldade em se alterar um parâmetro deixando os outros constantes. Por exemplo, alterando-se o fluxo dos gases, altera-se também a temperatura da chama e da superfície de deposição. Algumas amostras foram depositadas com o objetivo de se avaliar de que forma os parâmetros de deposição afetam a qualidade do material. Para tanto, foram realizadas uma série de trabalhos de caracterização já descritas na Figura 3-1 e Figura 3-2. Entretanto, para a avaliação da influência dos parâmetros de deposição na dopagem da preforma, as análises de espectroscopia de fluorescência de raios-X e

difração de raios-X foram essenciais. Os parâmetros de deposição da sílica-germânia foram determinados inicialmente, com base na literatura disponível [7,31,34,35,41,118,119]

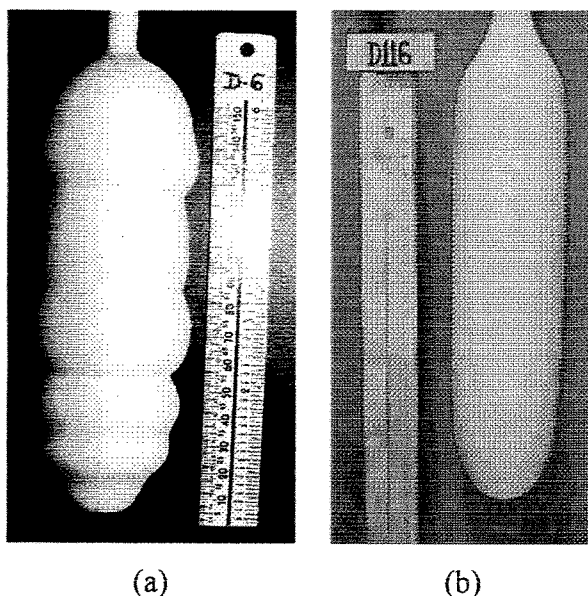


Figura 4-1. Preformas Porosas (a) depositada sem dispositivos de controle, (b) com automação.

4.1.1. Efeito dos parâmetros de deposição

4.1.1.1 Geometria do Maçarico

A geometria do maçarico empregado na deposição da preforma porosa possui grande importância na formação do perfil de dopagem. Para cada tipo de maçarico, há um conjunto de parâmetros que combinados, conduzem a uma deposição estável, com eficiência e com um perfil de dopagem desejado. Entretanto, para cada maçarico deve-se testar as melhores condições para a obtenção de um material com as características desejadas.

A influência da geometria do maçarico no perfil de dopagem pode ser melhor entendida com as amostras D49 e D50, onde foram preparadas com os mesmos valores de vazão dos gases, relação H_2/O_2 , distância e ângulo entre o maçarico e o alvo, e temperatura da superfície de deposição (maçaricos M5-6V e M3-4V para as amostras D49 e D50, respectivamente), conforme dados da Tabela 4-I.

Tabela 4-1. Influência da geometria do maçarico utilizado na deposição.

Amostra	Tipo de Maçarico	Â/D (°/mm)	H ₂ (sccm)	O ₂ (sccm)	Relação H ₂ /O ₂	Gás de arraste SiCl ₄ (sccm)	Gás de arraste GeCl ₄ (sccm)	Inerte1 (sccm)	Inerte2 (sccm)	T (°C)
D49	M5-6V	48/40	6000	4000	1,50	200 O ₂	40 O ₂	1000 Ar	400 Ar	870
D50	M3-4V	48/40	6000	4000	1,50	200 O ₂	40 O ₂	1200 N ₂	--	880

Na Figura 4-2, pode-se observar que a amostra D49, foi produzida com o maçarico de 5 vias (o maçarico possui 6 vias, porém a última via não foi utilizada), com a mesma razão e fluxo de H₂/O₂ da amostra D50 que foi produzida com maçarico de 4 vias. O perfil de concentração de GeO₂ mostrou-se bastante diferente, apresentando comportamentos distintos. A amostra D49, produzida com maçarico de 5 vias, apresentou uma concentração muito baixa na região central, aumentando ao longo do raio. Já na amostra D50, produzida com maçarico de 4 vias, na região central, há uma maior concentração de GeO₂, diminuindo ao longo do raio, porém, próximo à periferia da preforma, há um novo aumento na concentração de GeO₂. Com estes resultados, percebe-se que não há como utilizar o mesmo conjunto de parâmetros de deposição para maçaricos distintos. A comparação entre as amostras D49 e D50 é possível, pois foi verificado anteriormente, que o perfil de dopagem da sílica com o GeO₂ permanece aproximadamente constante entre a preforma porosa e a preforma consolidada.

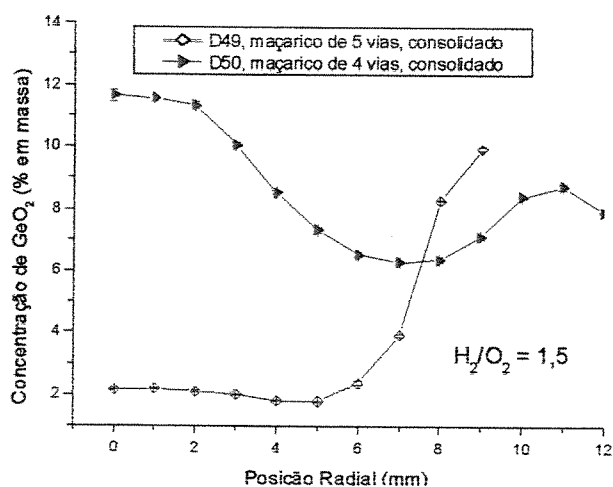


Figura 4-2. Perfil de concentração do GeO₂, em amostras consolidadas, preparadas com maçarico de 4 e 5 vias.

4.1.1.2 Ângulo e distância entre o maçarico e o alvo

Para a avaliação do efeito do ângulo entre o maçarico e o alvo, realizou-se um experimento de deposição em duas diferentes posições (ângulo de 39° e ângulo de 45° (Amostra D47). A preforma porosa obtida (Figura 4-3a), ilustra o efeito da variação do ângulo entre o maçarico e o alvo. Por outro lado, a variação da distância entre o maçarico e o alvo (Amostra D49) está representada pela Figura 4-3b. Nos dois casos, há uma grande interferência dimensional na preforma porosa. Conseqüentemente, a estabilidade da deposição é um dos pontos chaves para a obtenção de uma preforma porosa de dimensões homogêneas.

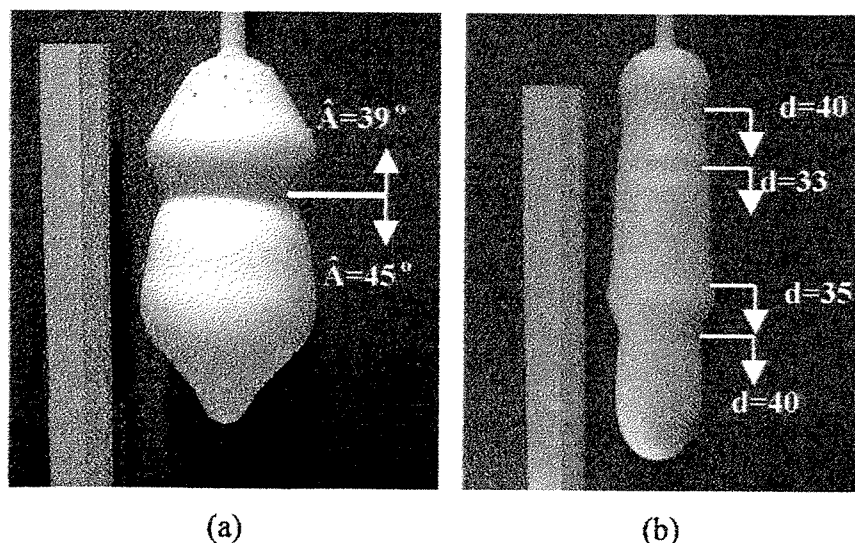


Figura 4-3. (a) Efeito da variação do ângulo entre o maçarico e o alvo. (b) Efeito da variação da distância entre o maçarico e o alvo [132].

Se a instabilidade da deposição se reflete no formato da preforma porosa, estruturalmente, espera-se que o material também sofra alguma influencia quanto a sua homogeneidade. No perfil de dopagem, pode-se verificar a influência da distância entre o maçarico e o alvo na Figura 4-4. Mesmo mantendo-se os outros parâmetros aproximadamente constantes, há uma diminuição na concentração de GeO_2 com o aumento da distância.

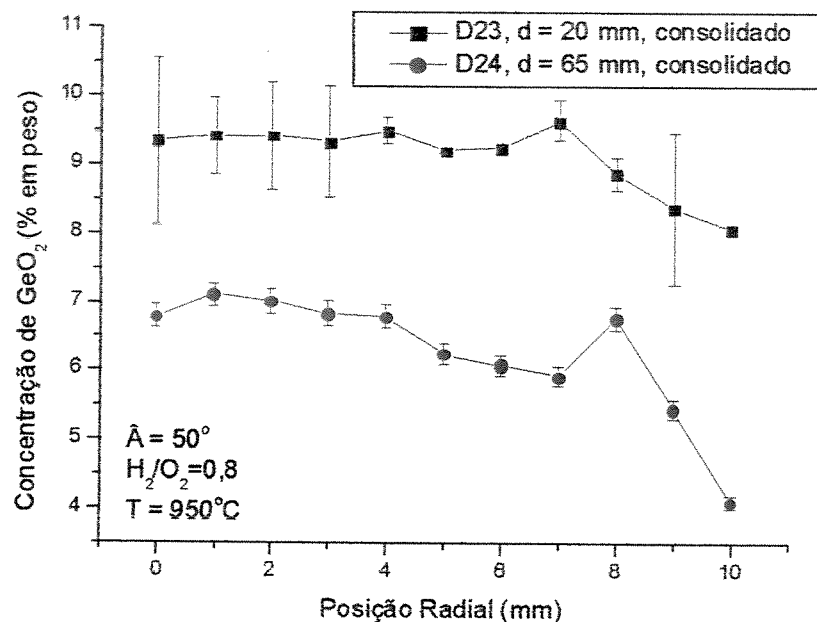


Figura 4-4. Efeito da distância entre o maçarico e o alvo no perfil de dopagem.

4.1.1.3 Razão de H_2/O_2

Para a avaliação da razão da mistura de H_2/O_2 no perfil de dopagem da preforma porosa, as amostras D35, D38 e D40 foram preparadas com os valores das razões dos gases, 0,70; 1,50 e 2,00, respectivamente, mantendo-se fixos alguns parâmetros, tais como: maçarico de 5 vias e o fluxo dos gases de arraste. Com o aumento da razão de H_2/O_2 , observa-se também um aumento na temperatura da superfície de deposição, sendo portanto a mistura de gases e a temperatura parâmetros dependentes entre si, conforme pode-se verificar nos dados da Tabela 4-II.

Tabela 4-II. Dados da deposição para avaliação do efeito da razão de H_2/O_2

Amostra	Tipo de Maçarico	$\hat{A}/D$ (°/mm)	H_2 (sccm)	O_2 (sccm)	Relação H_2/O_2	Gás de arraste $SiCl_4$ (sccm)	Gás de arraste $GeCl_4$ (sccm)	Inerte1 (sccm)	Inerte2 (sccm)	T (°C)	η (%)
D9	4 vias	50/15	4100	1600	1,50	360 He	80 He	600 N_2	-	830	83
D10	4 vias	50/15	4100	2800	2,50	360 He	80 He	600 N_2	-	860	84
D35	M5-6V	54/53	4700	6750	0,70	300 O_2	60 O_2	1750 Ar	800 Ar	870	57
D38	M5-6V	54/54	4870	3250	1,50	300 O_2	60 O_2	1490 N_2	800 Ar	910	63
D40	M5-6V	56/52	10000	5000	2,00	300 O_2	60 O_2	1200 Ar	400 Ar	980	79

Na Figura 4-5, pode-se verificar que o perfil de dopagem das amostras D9 e D10 (FRX em amostras consolidadas) são bem diferentes, mostrando uma maior dopagem no centro da amostra para a razão de H_2/O_2 igual a 1,5; enquanto que para $H_2/O_2 = 2,5$ a dopagem no centro da preforma caiu quase a zero.

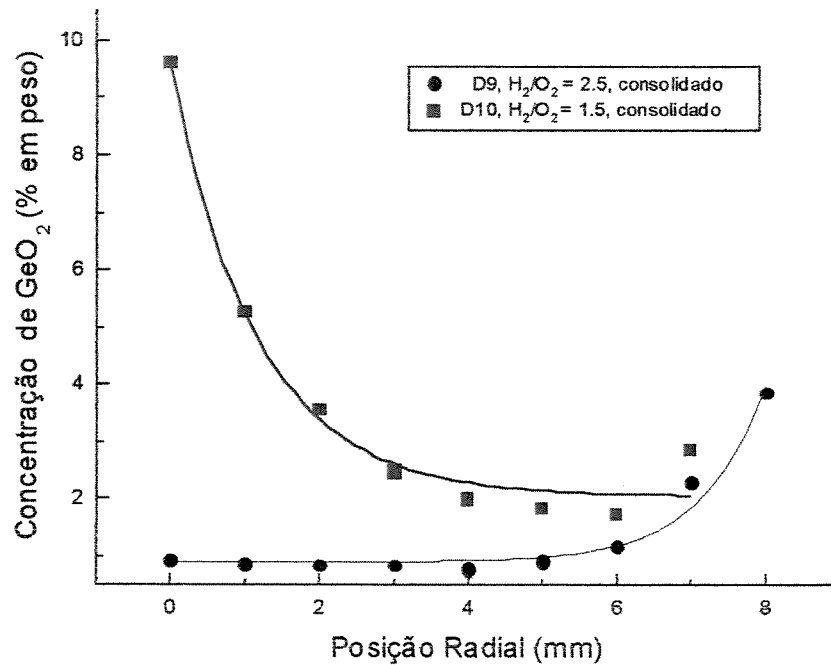


Figura 4-5. Perfil de dopagem em amostras com diferentes valores da razão de H_2/O_2 utilizando maçarico de 4 vias [133].

O gráfico da Figura 4-6 representa o perfil de dopagem para as amostras, obtidos por medidas de FRX em pó usinado. As preformas depositadas, apresentaram diferentes diâmetros externos, o que explica a menor curva da amostra D35. Pode-se verificar que para um mesmo maçarico, o perfil de dopagem é alterado com a variação da razão de H_2/O_2 , sendo que para a mistura de $H_2/O_2 = 2,0$, a dopagem na região central da preforma porosa foi baixa, aumentando na lateral. O melhor perfil de dopagem foi o da amostra D38, porém esta apresentou um aumento entre o centro e a lateral. Este aumento é causado pelo perfil de temperatura da superfície de deposição.

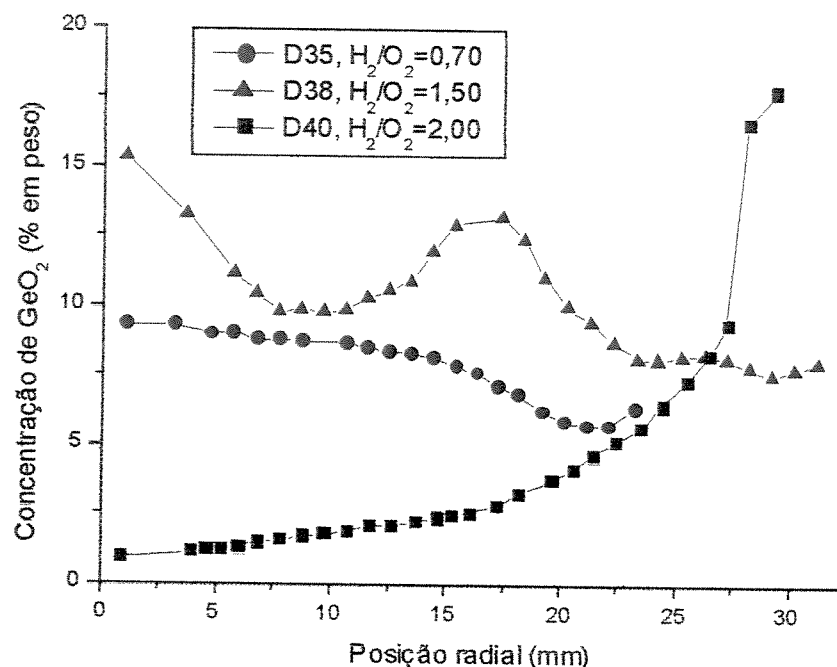


Figura 4-6. Perfil de dopagem em amostras com diferentes valores da razão de H_2/O_2 utilizando maçarico de 5 vias.

Com os resultados obtidos, foi verificado que o tipo de maçarico utilizado influencia no perfil de dopagem, porém, para um mesmo maçarico, há uma combinação dos gases participantes das reações para a formação da preforma porosa, sendo que para os dois maçaricos utilizados (4 e 5 vias), a razão de H_2/O_2 influencia na dopagem. A melhor razão de H_2/O_2 para se conseguir um perfil de dopagem desejável para aplicações em preforma para fibras ópticas (com uma alta dopagem no centro da preforma, caindo ao longo do raio), foi de 1,5, ou seja levemente oxidante uma vez que a mistura estequiométrica é de $H_2/O_2 = 2,0$. Mesmo que a eficiência de deposição (η) seja maior para outras misturas, a adição de mais H_2 na chama inibe a formação do GeO_2 .

4.1.1.4 Efeito do perfil de deposição

No processo de deposição, há um tempo inicial de estabilização do sistema de deposição com a formação do perfil de deposição. A Figura 4-7 ilustra a formação do perfil de deposição ao longo do tempo para a amostra D110. Nesta deposição, pode-se verificar vários tipos de perfis de deposição: o perfil pontiagudo (Figura 4-7b e d), o perfil redondo (Figura 4-7c) e o perfil chato (Figura 4-7e). Não é desejável este tipo de comportamento na deposição, onde ocorrem mudanças do perfil de deposição em uma mesma deposição ao longo do tempo, uma vez que a mudança é

ocasionada por alguma perturbação no sistema, na maioria das vezes a distância entre o maçarico e o alvo, que por sua vez altera o perfil de temperatura da superfície de deposição. Pode-se estabilizar o sistema em qualquer um dos perfis de deposição.

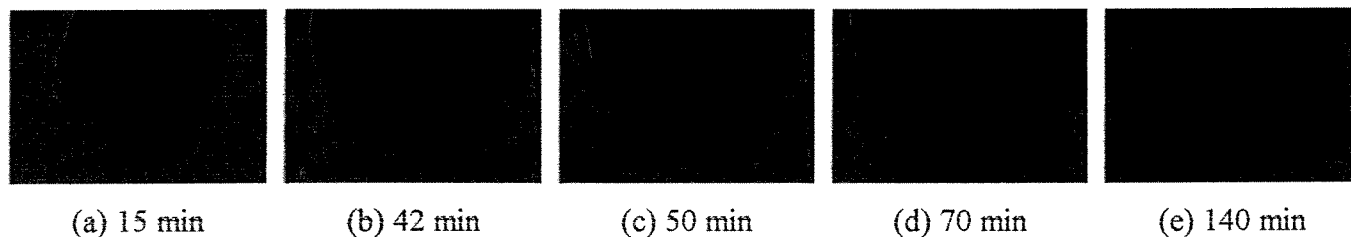


Figura 4-7. Estabilização e formação do perfil de deposição – amostra D110.

O perfil de deposição pontiagudo, apesar de ser o de mais difícil controle e apresentar uma menor eficiência de deposição (Figura 4-8), apresenta um perfil de dopagem compatível com o formato, conforme pode ser visualizado na Figura 4-9, onde há a maior dopagem na região central da preforma. A eficiência de deposição nem sempre está relacionada à dopagem, uma vez que os parâmetros para a deposição da sílica são diferentes comparados com a deposição de sílica-germânia.

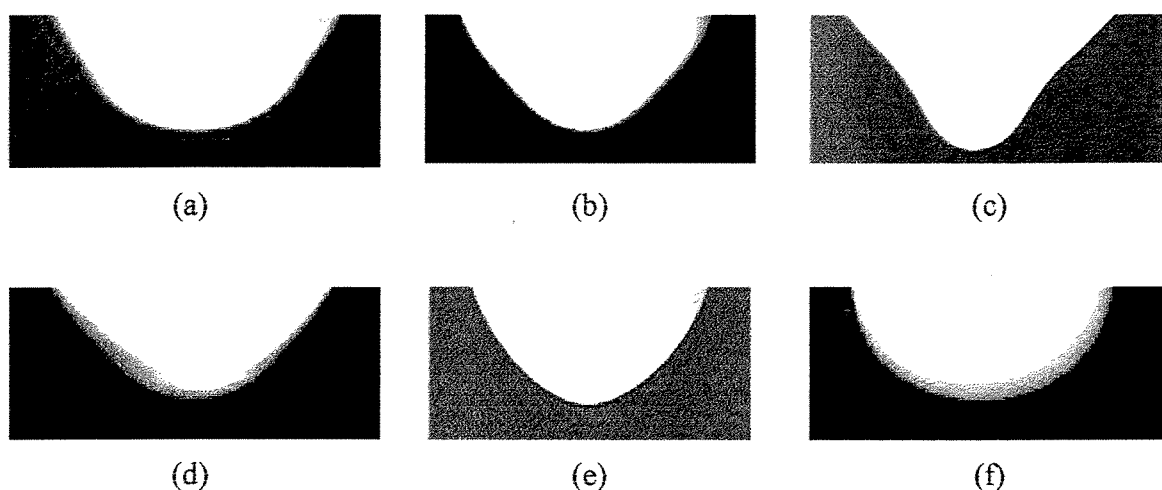


Figura 4-8. Diferentes perfis e respectiva eficiência de deposição da preforma porosa; (a) 83%, (b) 76%, e (c) 66% correspondentes ao maçarico de 5 vias; (d) 83%, (e) 80% e (f) 70% ao maçarico de 4 vias [132].

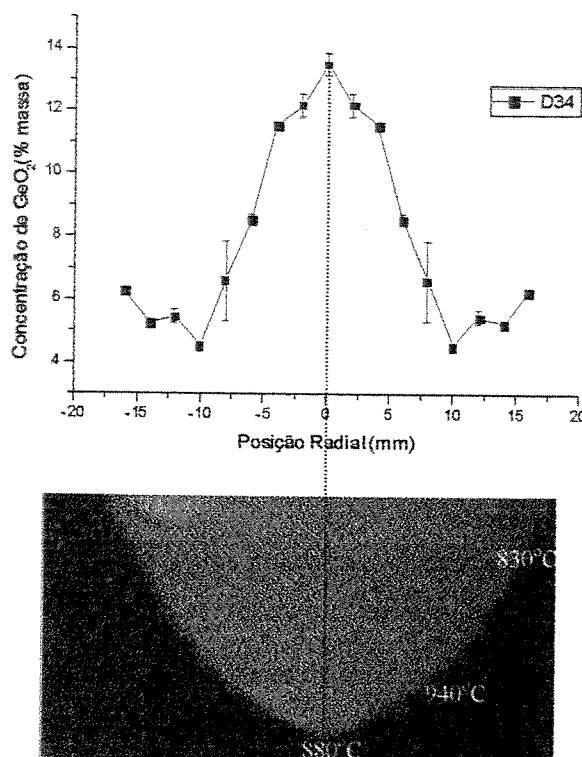


Figura 4-9. Perfil de dopagem da amostra D34.

4.1.1.5 Efeito da temperatura da superfície de deposição

Conforme já foi verificada anteriormente, a temperatura da superfície de deposição está diretamente relacionada a outros parâmetros, tais como a vazão e a razão entre o H_2 e O_2 e a distância e o ângulo entre o maçarico e o alvo. Com o conhecimento obtido em mais de 100 deposições de sílica-germânia, foi verificado que o parâmetro temperatura é de fundamental importância, principalmente para a produção do perfil de dopagem. Em temperaturas altas da superfície de deposição ($\sim 1000^\circ C$), quase não há deposição de GeO_2 , conforme mostra a Figura 4-10. Quando a temperatura é muito alta, o GeO_2 fica na fase vapor e somente se solidificará quando a temperatura for suficientemente baixa. O GeO_2 que ficou na fase vapor é depositado nas laterais (ou periferia da preforma porosa) onde a temperatura é menor, pela fuligem que sobe na câmara de deposição, conforme ilustra a Figura 4-11. Em muitas amostras, há uma alta concentração de GeO_2 na região externa (periferia) da preforma, proveniente da deposição da fuligem, sendo que este material é bastante rico em GeO_2 cristalino. Para a amostra D40, na periferia da preforma verificou-se a presença de mais de 20% em peso de GeO_2 cristalino, quantificado por DRX (Figura 4-12).

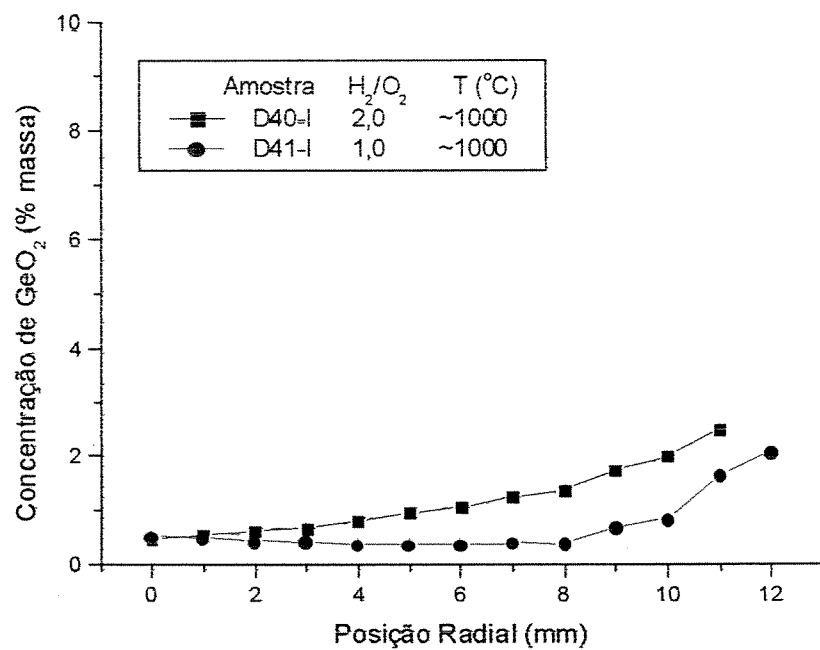


Figura 4-10. Deposição com alta temperatura da superfície de deposição.

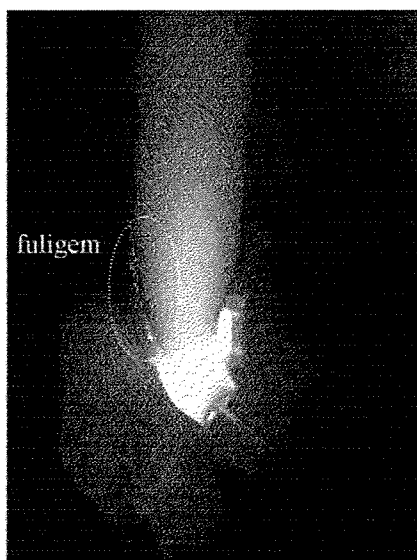


Figura 4-11. Deposição da fuligem na deposição lateral da preforma.

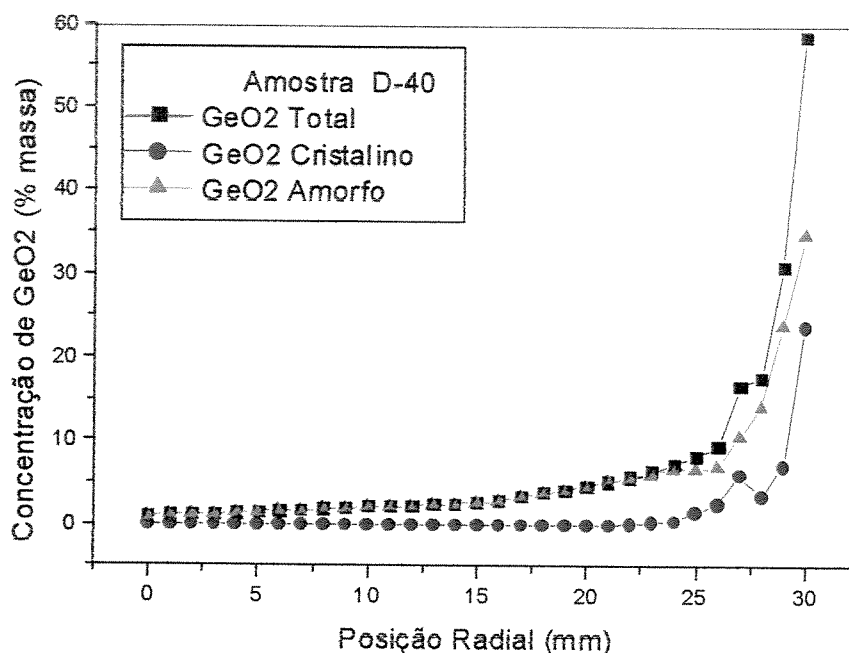


Figura 4-12. Perfil de dopagem da preforma porosa usinada (amostra D40).

O perfil de dopagem de GeO_2 cristalino e amorfo para a amostra D38 é identificado na Figura 4-13, onde pode-se observar que no centro da preforma porosa, a concentração de GeO_2 total é maior que 15% em massa. Para temperaturas da superfície de deposição menores obtém-se uma maior concentração de GeO_2 total na região central da preforma porosa, como foi o caso da amostra D38 ($T \sim 860^\circ\text{C}$), porém, normalmente em qualquer situação ocorre deposição de GeO_2 hexagonal na periferia da preforma porosa, com a dopagem feita pelo canal central do maçarico.

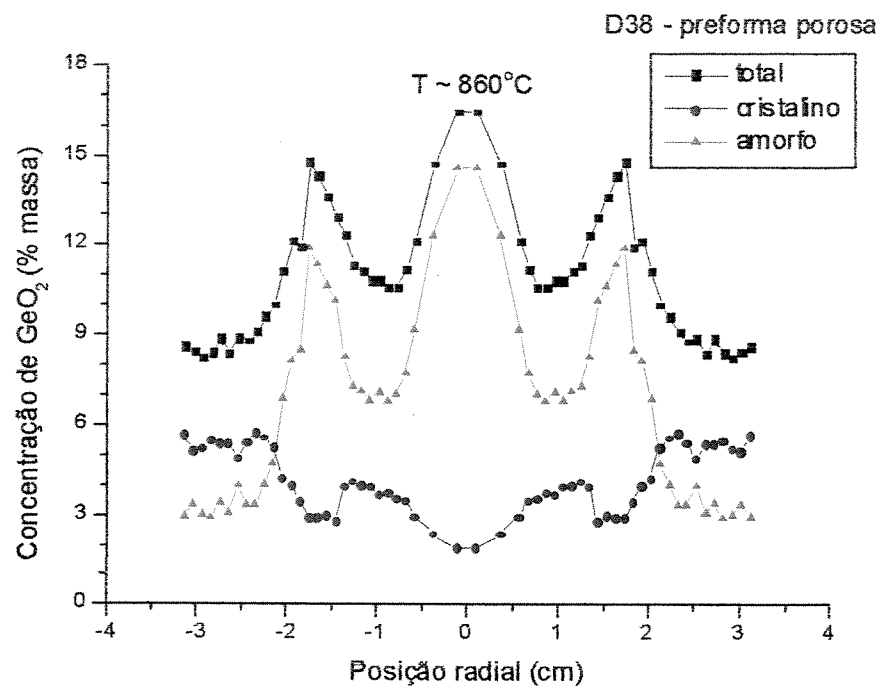


Figura 4-13. Perfil de dopagem da preforma porosa usinada – Amostra D38.

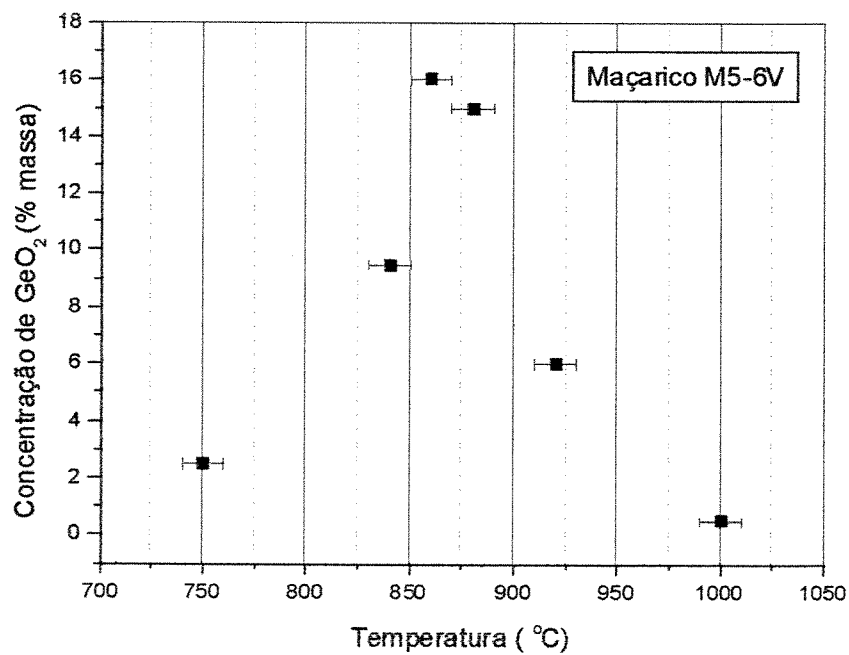


Figura 4-14. Concentração de GeO_2 em função da temperatura da superfície de deposição.

Há então uma forte dependência da concentração de GeO_2 na preforma VAD com a temperatura da superfície de deposição, onde para um mesmo maçarico (M5-6V) obteve-se baixas concentrações em torno de 750°C e 1000°C , e maiores concentrações (em torno de 15 % em peso) para temperaturas em torno de 860°C , conforme Figura 4-14.

A temperatura da superfície de deposição também afeta na agregação e aglomeração das partículas e conseqüentemente na densidade da preforma porosa. Em várias amostras depositadas, verificou-se que quando a temperatura da superfície de deposição é baixa, a densidade da preforma porosa é baixa, o que dificulta o manuseio da mesma. O ideal é a produção de amostras com densidades superiores a $0,2 \text{ g/cm}^3$. Nos gráficos da Figura 4-15, pode-se visualizar a densidade medida através da usinagem da preforma, pela relação entre a massa e o volume usinado (amostras D105 e D93). A amostra D105 foi depositada com uma temperatura da superfície de deposição próxima a 1000°C , e apresentou uma densidade maior no centro da preforma porosa comparada à amostra D93, cuja temperatura da superfície de deposição foi em torno de 900°C .

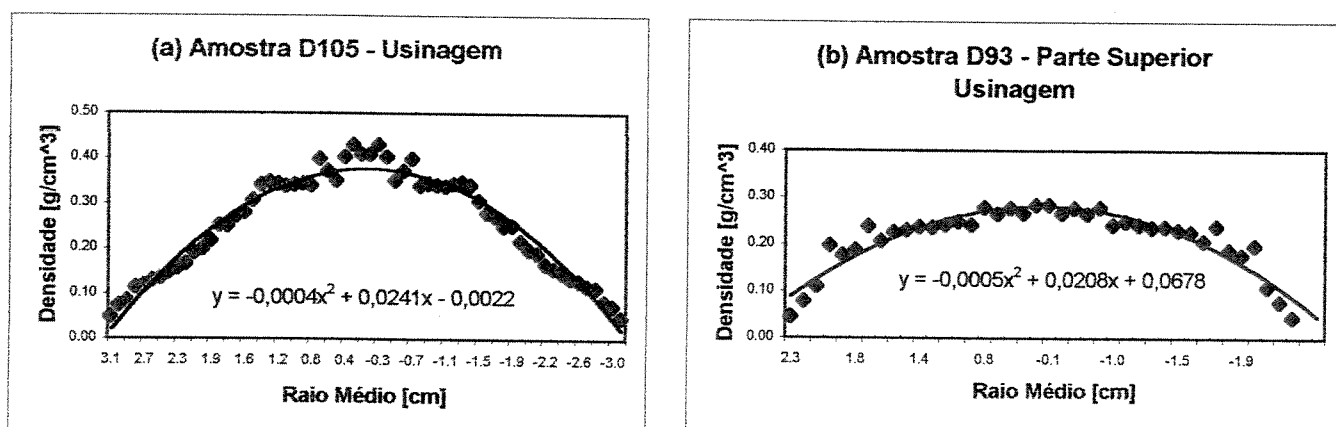


Figura 4-15. (a) Amostra D105, $T \sim 1000^\circ\text{C}$; (b) Amostra D93, $T \sim 900^\circ\text{C}$.

4.1.1.6 Deposição com Exaustor Interno à Câmara de Deposição

Com o objetivo de diminuir a deposição de GeO_2 cristalino na periferia da preforma porosa, foi projetado um exaustor para ser instalado no interior da câmara de deposição, que com a sucção do sistema de exaustão do lavador de gases, tem a função de retirar a fuligem proveniente

da deposição. As amostras D61 e D64 foram depositadas com e sem exaustor interno, respectivamente. As condições das deposições estão representadas na Tabela 4-III.

Da análise dos dados, verificou-se que na amostra D64 (Figura 4-16b), com a utilização do dispositivo de sucção interna, a quantidade de GeO_2 cristalino diminuiu em relação à amostra D61 (Figura 4-16a), sem o dispositivo. Outro resultado observado é que a concentração total de GeO_2 na amostra D64 apresentou-se maior. O dispositivo de exaustão interna instalado no sistema de deposição para a diminuição/remoção de deposição de fase cristalina do GeO_2 , apresentou uma melhora significativa no processo de dopagem. Por exemplo, na amostra D64, observa-se a presença de GeO_2 cristalino desde a posição radial de 26,4 mm (região da periferia da preforma porosa) até 24,7 mm (Figura 4-17b), enquanto que na amostra D61, depositada sem a exaustão (Figura 4-17a), há presença de GeO_2 cristalino até próximo ao centro da preforma porosa.

Tabela 4-III. Dados de deposição para avaliação do efeito do exaustor interno.

Amostra	Tipo de Maçarico	Â/D (°/mm)	H ₂ (sccm)	O ₂ (sccm)	Relação H ₂ /O ₂	Gás de arraste SiCl ₄ (sccm)	Gás de arraste GeCl ₄ (sccm)	Inerte1 (sccm)	T (°C)
D61	4 vias	50/35	6000	4000	1,50	240 O ₂	60 O ₂	1200 N ₂	960
D64(*)	4 vias	50/35	6000	4000	1,50	240 O ₂	60 O ₂	1200 N ₂	950

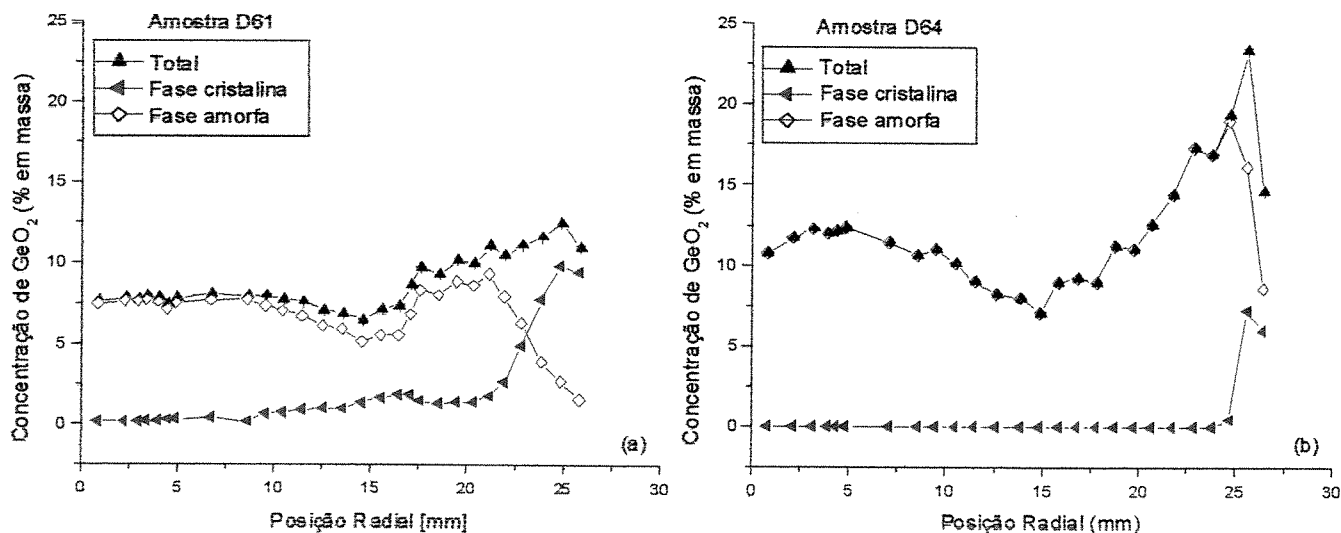


Figura 4-16. (a) Amostra D61, sem o sistema de exaustão interna e (b) Amostra D64, com o dispositivo de exaustão interna.

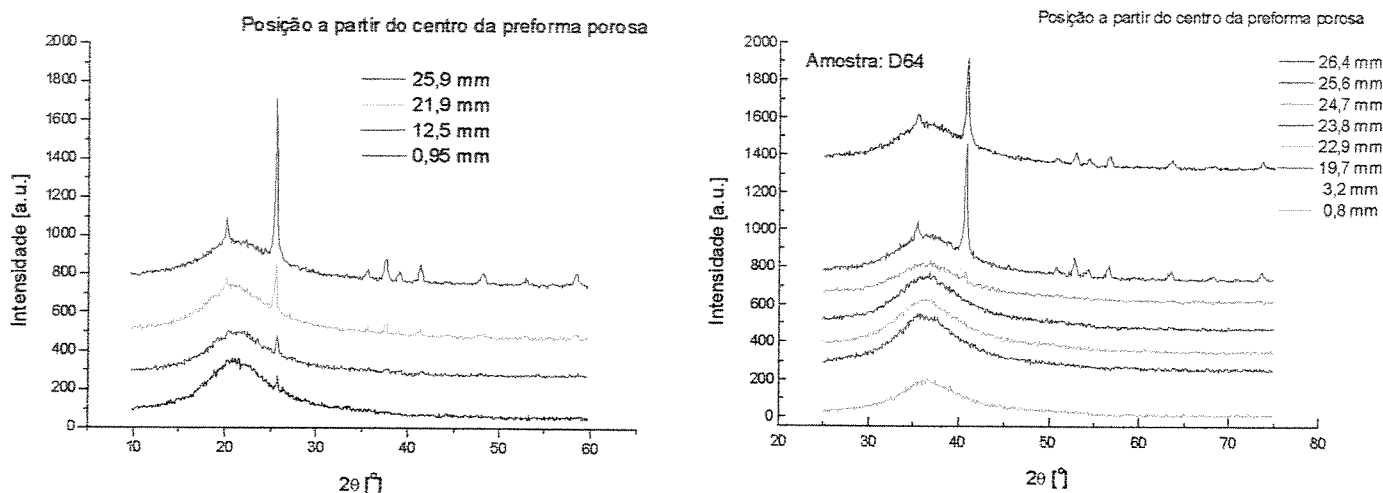


Figura 4-17. DRX das amostras (a) D61; (b) D64.

4.1.1.7 Deposição com capilar

Com o objetivo de se obter um perfil de dopagem com alta concentração de GeO_2 no centro da preforma porosa e diminuindo rapidamente ao longo da direção radial, e também de minimizar/eliminar a deposição de GeO_2 na superfície externa da preforma (periferia), foi projetado um sistema de deposição onde a dopagem é feita através de um capilar. O posicionamento do capilar foi feito manualmente, o que dificulta a repetibilidade do processo. Porém, obteve-se resultados importantes para o aprimoramento do processo de dopagem.

Um parâmetro muito importante na deposição com capilar é o seu posicionamento. Na Figura 4-18, pode-se visualizar casos onde o posicionamento do capilar interferiu no perfil de dopagem. Na amostra D84, o capilar foi posicionado de forma que a dopagem foi maior no centro da preforma porosa. Já na amostra D85, o posicionamento do capilar favoreceu a formação de um anel de maior dopagem fora do centro da preforma porosa. Este tipo de deposição é de grande interesse, principalmente porque pode-se controlar o perfil de dopagem da preforma com maior precisão.

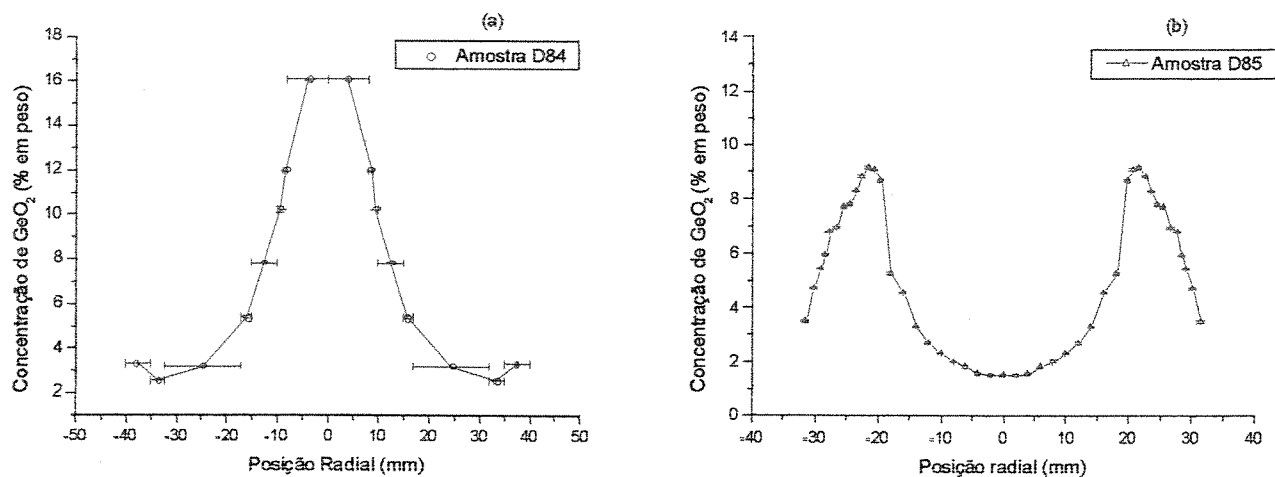


Figura 4-18. Efeito do posicionamento do capilar para (a) amostra D84; (b) amostra D85.

O fluxo de gás de arraste para a deposição com capilar é baixo, em torno de 60 sccm, pois devido ao reduzido diâmetro do capilar (0,2 – 0,35 mm), se o fluxo de gás for grande, há a pressurização da linha de gás, e a válvula de segurança da garrafa de GeCl_4 alivia a pressão interrompendo a deposição. A escolha da vazão do gás de arraste do GeCl_4 na deposição com capilar foi baseado em ensaios realizados anteriormente, onde verificou-se que aumentando-se o fluxo do gás de arraste, deposita-se maior concentração de GeO_2 , e como há uma diminuição da temperatura de fusão pela presença de germânia, a temperatura da chama é suficiente para a consolidação do material.

Foi realizada uma deposição (Amostra D93) onde o fluxo do gás de arraste utilizado foi de 50 sccm e na metade da deposição, o fluxo foi alterado para 60 sccm. A preforma porosa obtida é representada na Figura 4-19, onde observa-se uma variação dimensional na preforma porosa. No perfil de dopagem, houve uma pequena redução na concentração de GeO_2 com o fluxo menor, conforme gráfico da Figura 4-20.

A deposição de germânia na forma cristalina praticamente não foi observada na deposição com capilar, e quando ocorre, está presente em concentrações bastante baixas (< 0,2 % em peso). Na Figura 4-21 pode-se visualizar o difratograma realizado na região da periferia da preforma porosa (Amostra D93), onde foi constatada a presença de perfis de difração referentes à germânia cristalina.

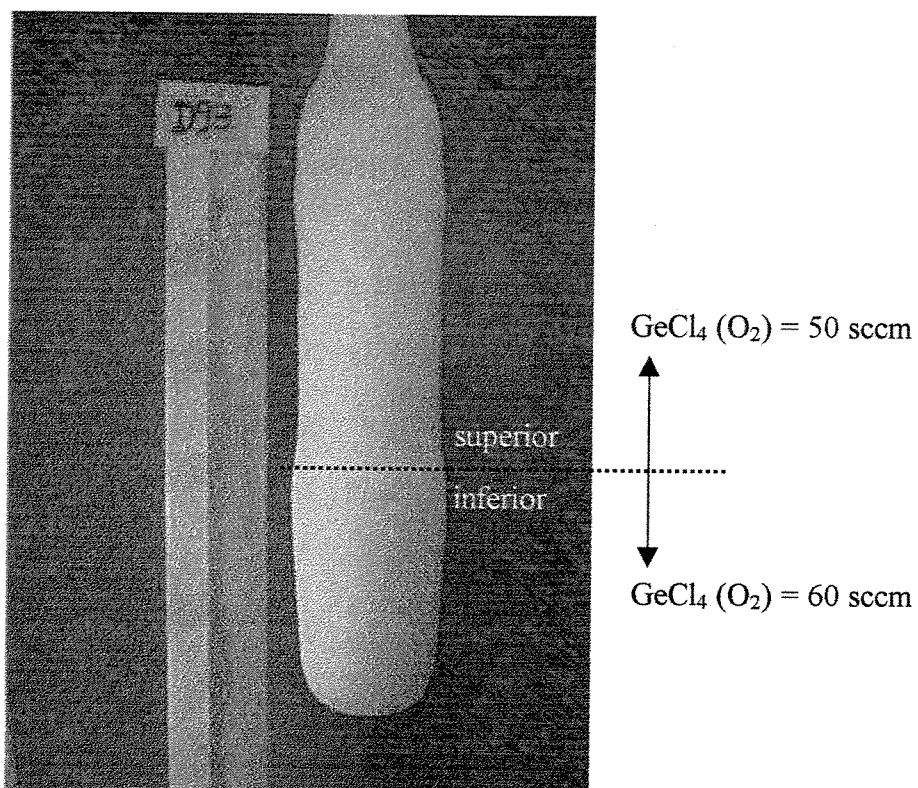


Figura 4-19. Variação do fluxo do gás de arraste na deposição com capilar.

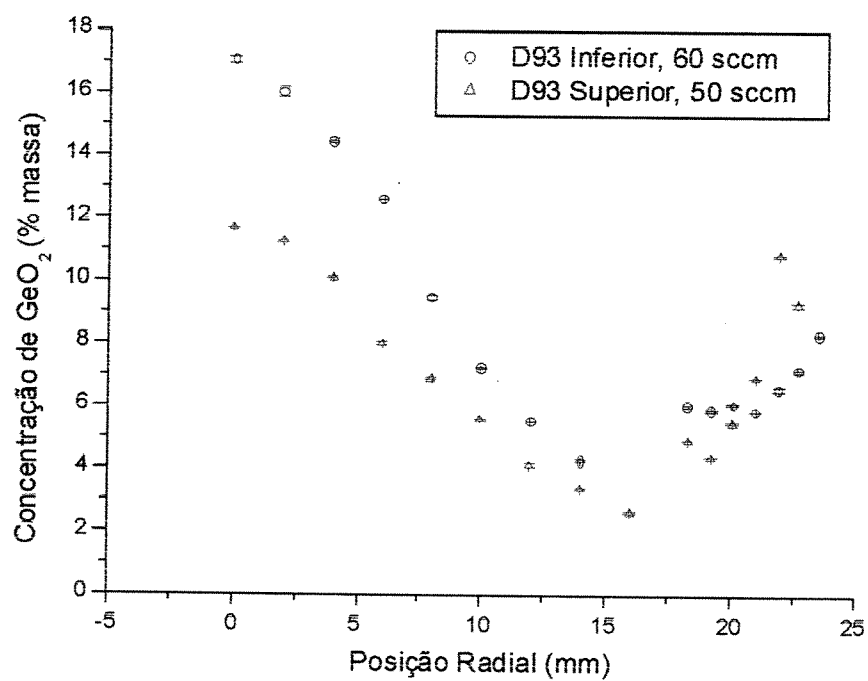


Figura 4-20. Deposição com capilar: efeito do fluxo do gás de arraste (Amostra D93).

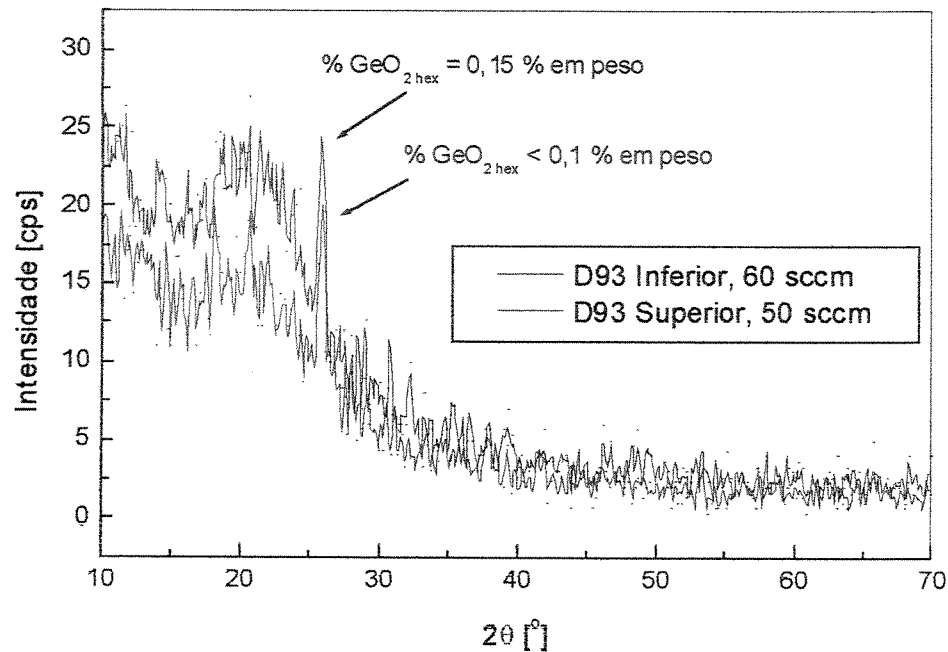


Figura 4-21. DRX da periferia da preforma porosa – Amostra D93.

Para verificar a influência do diâmetro do capilar, que vai alterar a velocidade de saída do gás considerando o mesmo fluxo, foram feitas 2 deposições (Amostras D89 e D90) em condições análogas, alterando-se apenas o diâmetro do capilar (ϕ). Os dados das deposições estão representados na Tabela 4-IV.

Tabela 4-IV. Dados de deposição – efeito do diâmetro do capilar.

Amostra	Tipo de Maçarico	Â/D (°/mm)	H ₂ (sccm)	O ₂ (sccm)	Relação H ₂ /O ₂	Gás de arraste SiCl ₄ (sccm)	Gás de arraste GeCl ₄ (sccm)	Inerte1 (sccm)	T (°C)	ϕ (mm)
D89	M2-4V	50/45	5000	5000	1,00	240 O ₂	50 O ₂	800 N ₂	950	0,35
D90	M2-4V	50/50	5000	5000	1,00	240 O ₂	50 O ₂	800 N ₂	950	0,3

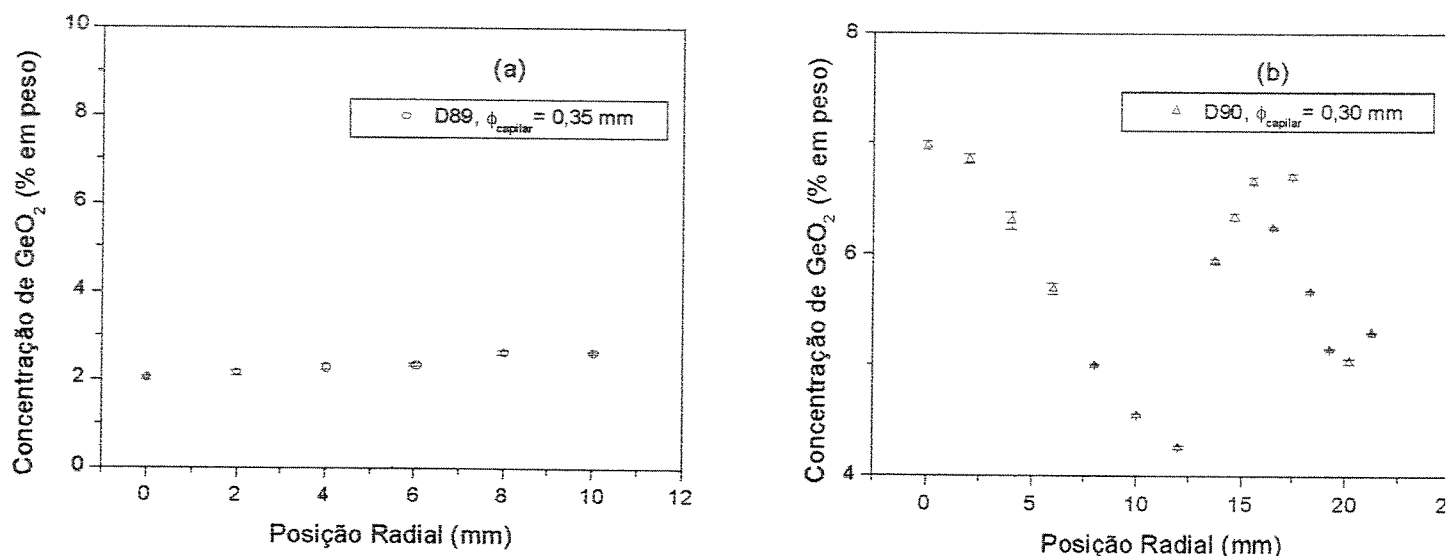


Figura 4-22. Deposição com capilar: (a) D89, $\phi = 0,35 \text{ mm}$; (b) D90, $\phi = 0,30 \text{ mm}$.

Os gráficos da Figura 4-22 mostram que para as mesmas condições, aumentando-se o diâmetro do capilar, o perfil de dopagem irá se alterar uma vez que há a diminuição da velocidade do gás de arraste e do GeCl_4 , impedindo a penetração do gás na chama. Assim sendo, para que a dopagem seja alta no centro da preforma, se há a alteração do diâmetro do capilar, deve-se também aumentar a vazão do gás de arraste do GeCl_4 .

Os parâmetros de deposição investigados na produção da preforma porosa juntamente com as técnicas de caracterizações, nos fornecem ferramentas para correlacionar os efeitos do processo com as propriedades da sílica-germânia VAD. Dentre os parâmetros que afetam fortemente na dopagem da sílica VAD, as principais são, a temperatura da superfície de deposição, e a razão de H_2/O_2 . Para se obter um perfil de dopagem adequado para aplicações em preformas para fibras ópticas, a temperatura da superfície de deposição deverá ser controlada em torno de 860°C (para o maçarico M5-6V) e a razão de H_2/O_2 deve ser levemente oxidante (em torno de 1,5).

4.2 Microestrutura

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

4.2.1.1 Tipos de Aglomeração

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante útil para o entendimento da microestrutura do material. Foi verificado através das micrografias obtidas, que há uma dependência da microestrutura do material com os parâmetros de deposição. Qualitativamente, pode-se verificar diferenças nas formas de aglomeração, que pode ser do tipo redes neurais (Figura 4-23a), do tipo aglomerados randômico pouco compactados (Figura 4-23b) e aglomeração randômica densamente compactado (Figura 4-23c).

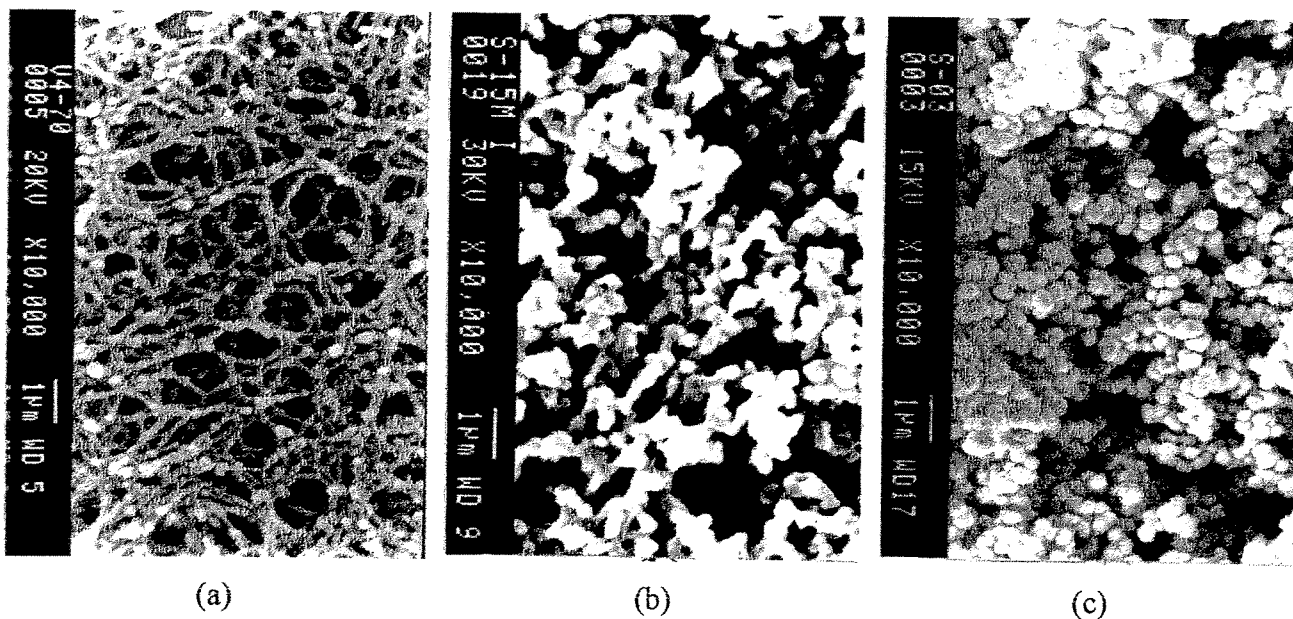


Figura 4-23. MEV: (a) redes neurais; aglomerados randômicos (b) pouco compactados e (c) densamente compactados.

4.2.1.2 Efeito dos parâmetros de deposição

Pela configuração do sistema de deposição, há a formação de partículas de sílica e germânia que se depositam em um alvo com movimento de rotação a 10 rpm, e então a preforma porosa é produzida camada por camada, conforme pode ser visualizado na Figura 4-24.

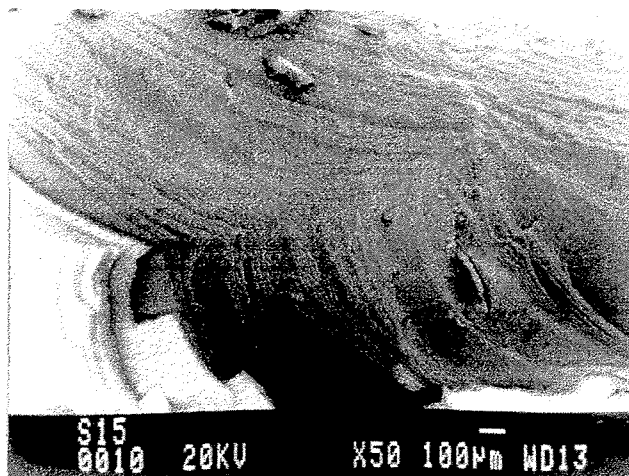
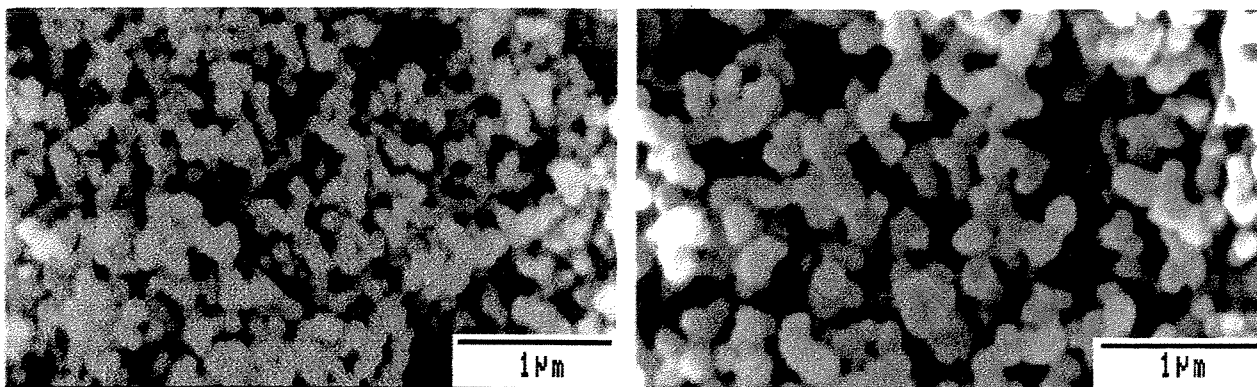


Figura 4-24. Camadas formadas na deposição da preforma porosa.

Foi verificada na maior parte das deposições, a presença de aglomeração do tipo randômica, formada por agregados esféricos de dimensões que variam de 500 - 4000Å. O tamanho dos agregados depende das condições em que a amostra foi depositada. Para a verificação da influência de alguns dos principais parâmetros de deposição, preformas porosas de sílica foram preparadas mantendo os parâmetros de deposição como a distância ($d = 40$ mm) e o ângulo ($\alpha = 50^\circ$) entre o maçarico e o alvo, e a geometria do maçarico (5 vias) constantes, variando-se apenas a mistura de H_2/O_2 de 1,0 a 3,0.

Em todas as amostras, observou-se a morfologia dos agregados esférica, com uma distribuição de tamanho polidisperso, conforme ilustra a Figura 4-25. Observou-se que os tamanhos dos agregados são maiores quando se tem uma mistura de H_2/O_2 estequiométrico ($H_2/O_2 = 2,0$), e diminui tanto para mistura redutora, quanto oxidante, conforme ilustra o gráfico da Figura 4-26. Além disso, observando-se a distribuição do tamanho dos agregados (Figura 4-27), verifica-se que a presença de agregados de maiores dimensões (até 0,28 μm para $H_2/O_2 = 2$; 0,25 μm para $H_2/O_2 = 1,5$ e 2,5 e 0,22 μm para $H_2/O_2 = 1,0$ e 3,0), visualmente identificados na Figura 4-25. Por outro lado, também foi observado que a mistura de H_2/O_2 afeta a temperatura da superfície de deposição, sendo maior para a mistura estequiométrica, diminuindo para outras misturas, conforme pode ser visto também no gráfico da Figura 4-27.



(a) $H_2/O_2 = 1,0$

(b) $H_2/O_2 = 2,0$

Figura 4-25. MEV de amostras depositadas variando a razão H_2/O_2 .

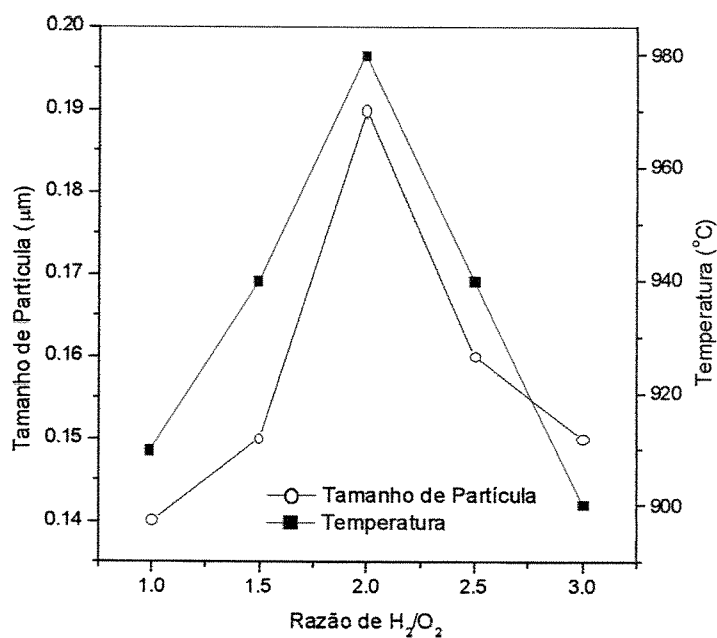


Figura 4-26. Temperatura e tamanho das partículas de agregados em função da razão de H_2/O_2 [134].

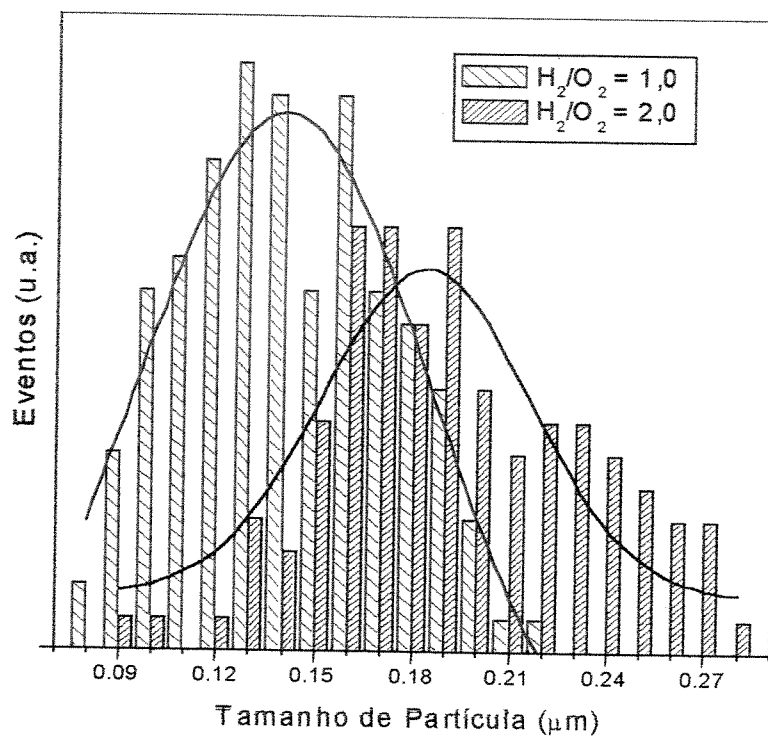
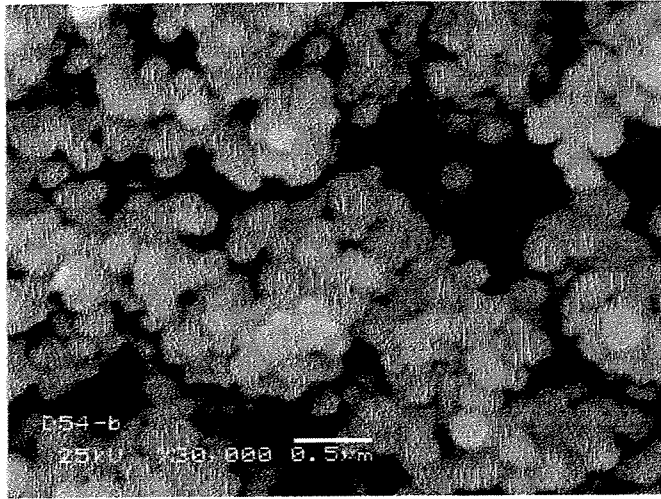
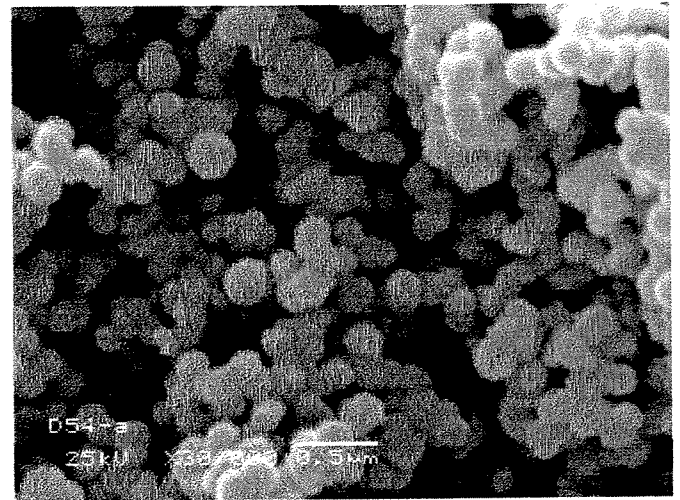


Figura 4-27. Distribuição de tamanho das partículas de agregados [134].

Em uma mesma amostra, há diferenças entre o tamanho do agregado formado e a forma de aglomeração, ao longo da direção radial da preforma porosa. Na Figura 4-28 verifica-se que não há diferenças significativas na forma de aglomeração, entretanto, em $R = 1,3$ cm (a partir do centro da preforma porosa), o diâmetro dos agregados são maiores que no centro da preforma porosa. Nesta amostra, não houve diferenças significativas na temperatura da superfície de deposição, e a dopagem manteve-se constante ao longo do raio, em torno de 9,0 % em massa.



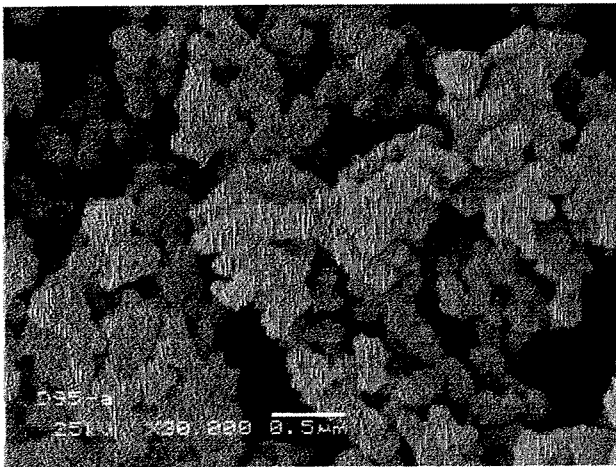
(a) D54U-23 (centro), $\rho = 0,27 \text{ g/cm}^3$



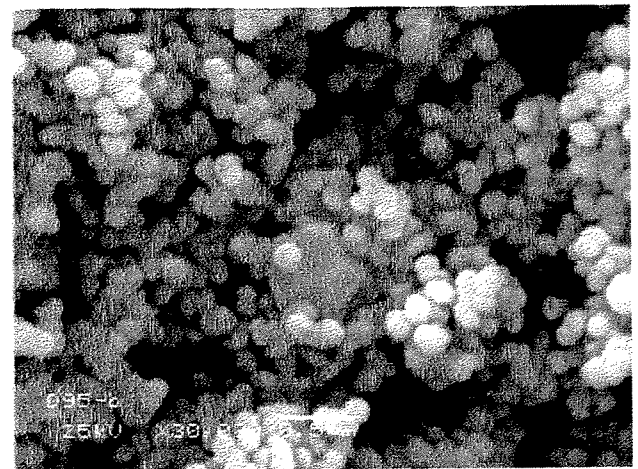
(b) D54U-13, $\rho = 0,25 \text{ g/cm}^3$, $R = 1,3 \text{ cm}$

Figura 4-28. MEV da amostra D54.

No caso da amostra D95, verifica-se diferenças na microestrutura a começar pela densidade, conforme pode ser visto na Figura 4-29a. No centro da preforma porosa, a densidade é maior e os agregados encontram-se ligados, formando aglomerados mais compactos se comparado com a região a 1,4 cm do centro da preforma na direção da periferia, onde os agregados estão mais soltos e esféricos. Pode-se observar a presença de um corpo no centro da micrografia da Figura 4-29b, que pode ser associado a um cristal de GeO_2 , apesar de que nesta amostra, não foi detectada a presença da fase cristalina na análise de DRX.



(a) D95U-26 (centro), $\rho = 0,51 \text{ g/cm}^3$



(b) D95U-13, $\rho = 0,19 \text{ g/cm}^3$, $R = 1,4 \text{ cm}$

Figura 4-29. MEV da amostra D95.

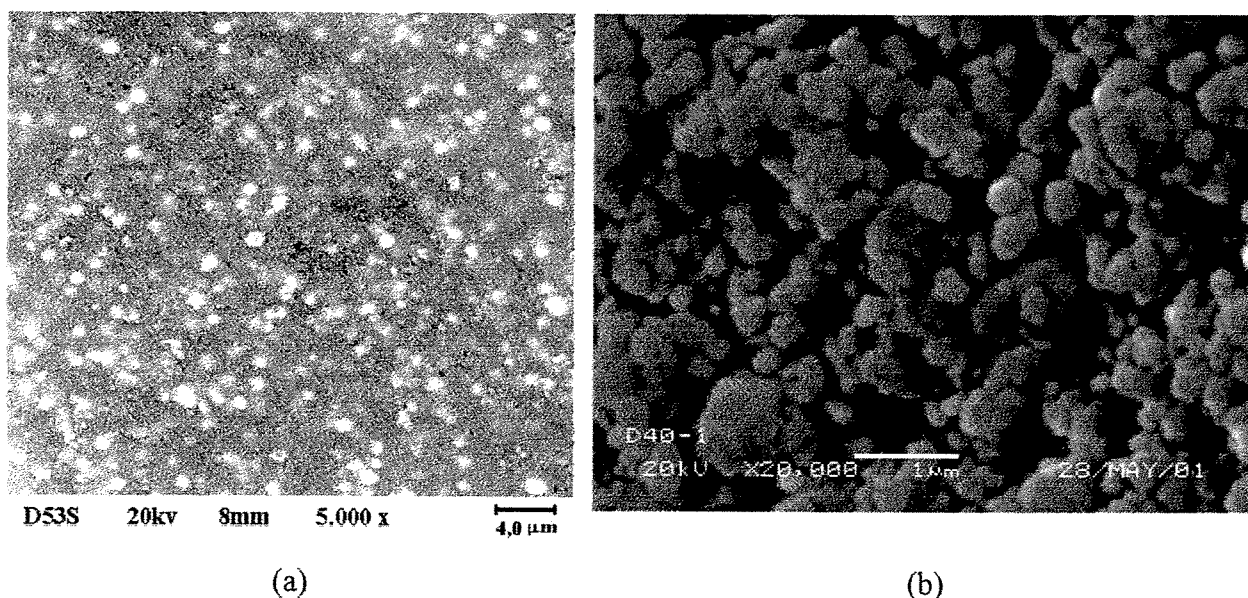


Figura 4-31. MEV: presença de cristais hexagonais de GeO_2 na preforma porosa.

Analisando-se as micrografias obtidas por MEV, a porcentagem de volume de vazios entre as partículas da preforma porosa foi estimada como sendo da ordem de 45 % do volume total (valor obtido passando-se retas de tamanho conhecido e em diversas direções na micrografia e estimando-se o volume de vazios por onde a reta passa). O valor médio da densidade para a preforma porosa é de $0,3 \text{ g/cm}^3$ e após a sua consolidação, na preforma consolidada, $2,2 \text{ g/cm}^3$. Considerando-se que os agregados visualizados nas micrografias fossem sólidos, a quantidade de vazios para resultar em uma densidade de $0,3 \text{ g/cm}^3$, deveria ser de 75%. Como o valor encontrado foi de 45%, então pode-se deduzir que existem ~30% de vazios dentro dos agregados. Entretanto, não é possível observar com MEV o interior dos agregados. Assim, é de grande importância a utilização de outras técnicas de caracterização estrutural, como por exemplo o espalhamento de raios-X à baixo ângulo, que será objeto de estudo nos itens subseqüentes.

4.2.2 Espalhamento de raios-X à baixo ângulo

Medidas de espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS) foram realizadas em amostras de preformas porosas e consolidadas utilizando tanto fonte convencional (tubo de raios-X), quanto radiação síncrotron. No equipamento convencional em Laboratório, foram realizadas medidas com detector de cintilação e detector proporcional sensível à posição (PSPC).

4.2.2.1 Equipamento convencional com detector de cintilação

Após a correção dos dados experimentais, através da aproximação de Guinier, foi verificado que há uma distribuição polidispersa de tamanho das flutuações na densidade eletrônica (R_g) - Figura 4-32 . Entretanto, através do gráfico $\ln I$ em função de q^2 (Figura 4-33), calculou-se o tamanho máximo de R_g , que está em torno de 95 Å, praticamente para todas as amostras de preforma porosa, independente das condições de deposição ou do tipo de amostra (dopada ou não), como é representado na Tabela 4-V. Apesar do R_g não se alterar, em amostras dopadas, verifica-se que à medida que a concentração de GeO_2 aumenta, há também um aumento na intensidade espalhada (Figura 4-34). Como estamos trabalhando longe da borda de absorção do Ge, pode-se considerar que o efeito observado de aumentar a intensidade de espalhamento com o aumento da concentração do GeO_2 esteja associado tão somente ao número de eventos. Assim, quanto maior a intensidade de espalhamento, maior será o número de centros de espalhamento associados a R_g , cujo valor médio é da ordem de 95Å. Entretanto, somente com a técnica de SAXS não é possível de avaliar se o R_g está associado à presença do GeO_2 na matriz. Para tanto, é necessário medidas próximo à borda de absorção do Ge conhecida como espalhamento anômalo de raios-X à baixo ângulo (ASAXS).

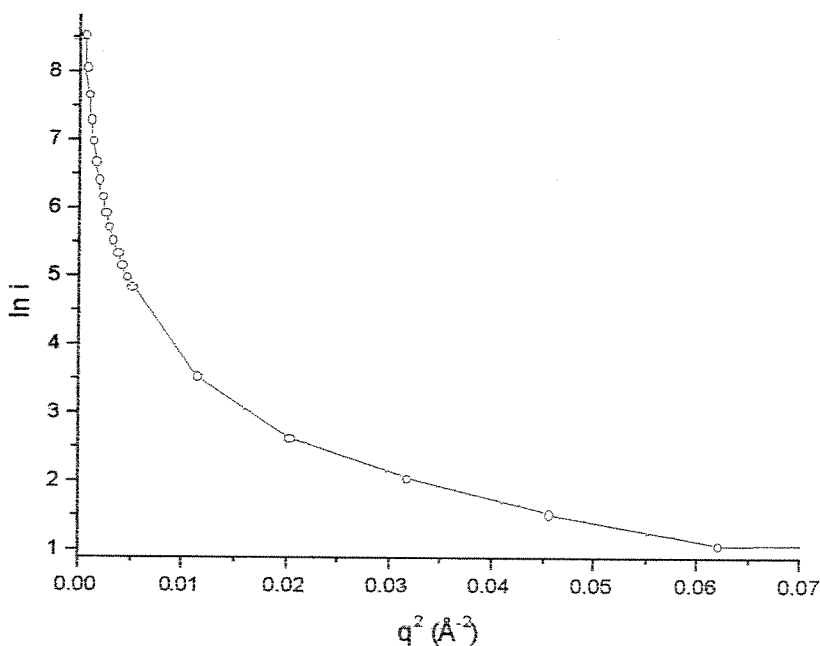
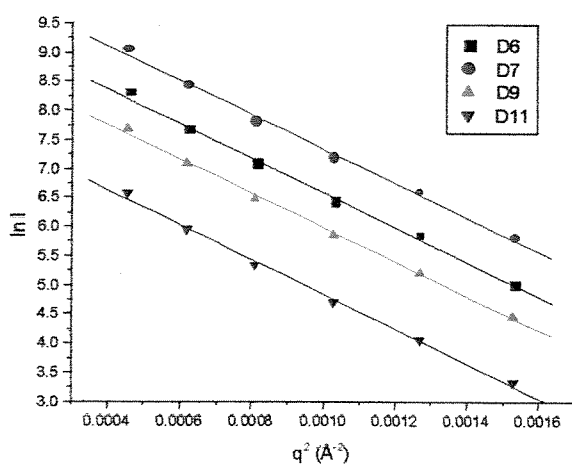


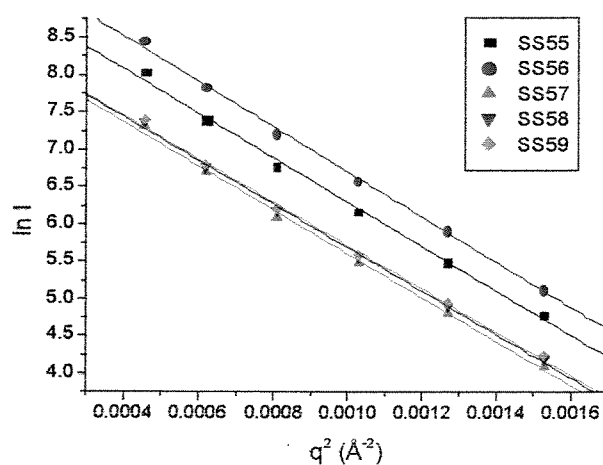
Figura 4-32. Gráfico de $\ln I$ vs q^2 .

Tabela 4-V. Valores de R_g obtidos para preforma porosa.

Amostra	H ₂ /O ₂	d (mm)	T (°C)	% GeO ₂ (em peso)	R _g _{máx} (Å)
S55	0,9	15	770	0	94
S56	0,9	15	870	0	95
S57	2,6	20	855	0	94
S58	2,6	15	870	0	93
S59	1,5	10	810	0	93
D6	0,7	15	730	22,5	94
D7	0,9	15	775	24,0	94
D9	2,6	20	830	2,1	94
D11	2,5	25	770	1,0	95



(a) Amostras sílica dopada com germânia



(b) Amostras de sílica pura

Figura 4-33. Gráfico de $\ln I$ versus q^2 para amostras de preforma porosa.

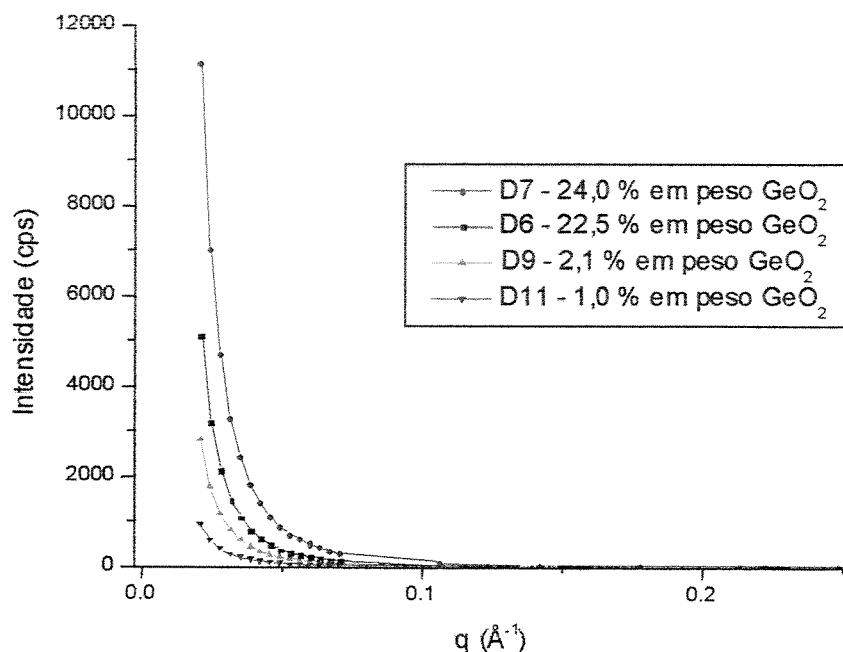


Figura 4-34. SAXS de amostras dopadas em função da concentração de GeO_2 .

4.2.2.2 Equipamento convencional com detector PSPC

Devido à grande dificuldade em se preparar amostras de preforma porosa através do corte de fatias (bolachas) e posterior desbaste até a espessura adequada para medida de SAXS, foi feita uma tentativa para comparação de medidas em pó proveniente da usinagem da preforma porosa prensado e a bolacha. Foi preparada uma amostra de pó prensado manualmente em um porta-amostras de 2 mm de espessura, fornecendo uma densidade $\rho=0,27 \text{ g/cm}^3$, utilizando pó de sílica pura (amostra S80). O pó de sílica pura foi escolhido para se evitar que outros fatores como a dopagem afete a medida. A mesma amostra porém retirada diretamente da preforma porosa (bolacha) também foi medida. A amostra de pó prensado, forneceu um valor máximo de R_g de 122 Å, enquanto que na bolacha, o R_g obtido foi de 128 Å.

Outras medidas realizadas em amostras prensadas (em prensa hidráulica), forneceram valores de densidade próxima a $0,9 \text{ g/cm}^3$ e espessura de 1,5 mm, com pó da amostra S94, comparada à mesma amostra S94 fatiada (bolacha). Os valores de R_g encontrados para o pó prensado e a bolacha foi de 108 e 109 Å, respectivamente. Os resultados mostram que não há diferença entre os resultados de amostras prensadas ou na forma de bolachas, uma vez que a

ordem de magnitude encontrada é muito inferior ao tamanho dos agregados visualizados por MEV, e portanto, esta flutuação na densidade eletrônica tem origens no interior do agregado.

4.2.2.3 Radiação Síncrotron

Algumas amostras de preforma porosa na forma de pó usinado e preforma consolidada foram medidas utilizando radiação síncrotron (SPRING-8). O gráfico de Guinier apresentou uma distribuição polidispersa do tamanho das heterogeneidades. Entretanto para estas amostras, a análise do R_g foi feita utilizando o método de Hosemann, que fornece o tamanho médio da distribuição. Para que a análise de Hosemann seja possível, a curva de $q^2 I(q)$ vs q , deve apresentar um ponto de máximo na região do baixo ângulo, conforme mostra o gráfico da Figura 4-35. Esta região somente foi possível de se observar em medidas realizadas no SPRING-8, não sendo observado tanto com fonte convencional de raios-X, quanto no LNLS, como pode ser constatado através da Figura 4-36, que pode estar relacionado ao limite de detecção, uma vez que a região de Hosemann se encontra no baixo ângulo.

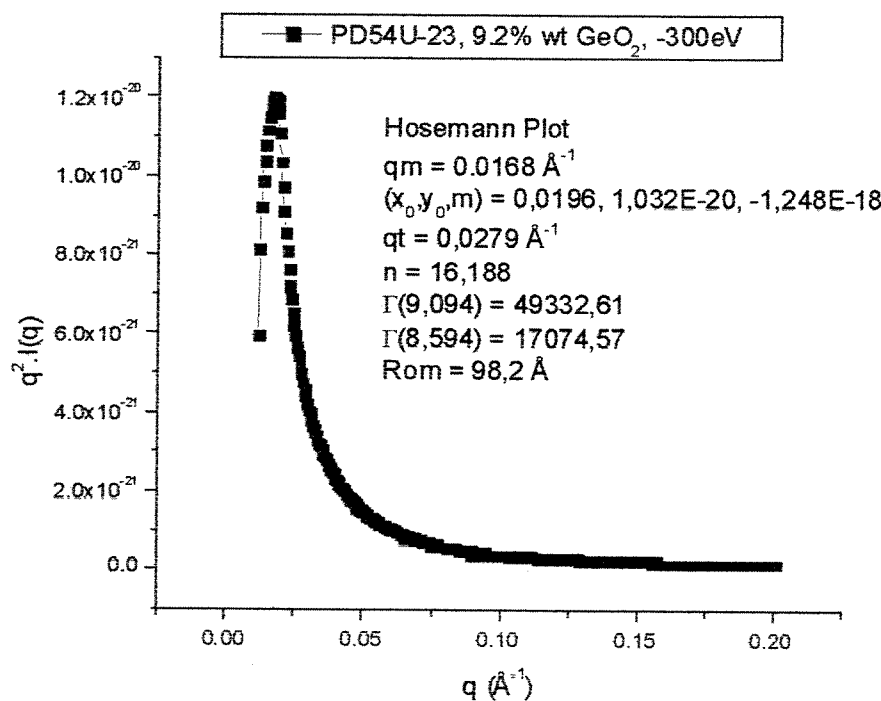


Figura 4-35. Gráfico de Hosemann: $q^2 I(q)$ versus q .

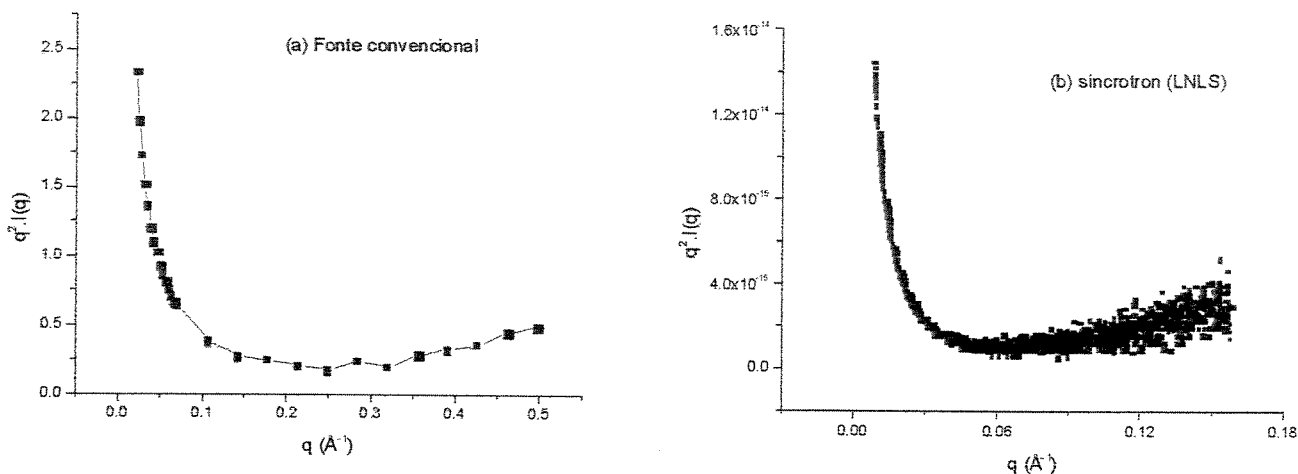


Figura 4-36. Gráfico de Hosemann utilizando (a) fonte convencional de raios-X, (b) LNLS.

Calculou-se então o R_{om} para as amostras em pó e nenhuma correlação com a concentração de GeO_2 foi observada, conforme dados da Tabela 4-VI.

Tabela 4-VI. Dados de amostras em pó analisadas por SAXS e R_{om} (Gráfico de Hosemann).

Amostra	Número da Imagem	GeO_2 total (% em peso)	T ($^{\circ}\text{C}$)	ρ (g/cm^3)	R_{om} ($\text{\AA}$)
D54U	23	9,24	860	0,2434	98
D54U	13	9,95	-	0,2550	98
D93U-Inf	21	21,07	850	0,3113	95
D93U-Inf	15	12,83	-	0,2133	99
D93U-Inf	4	5,86	-	0,2169	87
D95U	26	15,62	920	0,3560	115
D95U	13	7,23	-	0,1374	112
D99U	33	7,83	970	0,3228	111

4.2.2.4 Espalhamento anômalo de raios-X à baixo ângulo

Considerando que todas as amostras produzidas por VAD apresentaram um espalhamento na região de baixo ângulo, o objetivo de se realizar medidas de espalhamento anômalo de raios-X

à baixo ângulo (ASAXS) foi o de verificar se este espalhamento estaria relacionado à presença de heterogeneidades provenientes da germânia. Assim sendo, foram analisadas diversas amostras dopadas, preparadas com diferentes parâmetros de deposição. Em algumas amostras, a medida foi realizada na direção radial, uma vez que há diferença de concentração devido ao perfil de dopagem. Também foram realizadas em amostras da periferia da preforma consolidada (D75). Dos resultados obtidos, foi verificado um forte espalhamento na amostra D75, variando-se a energia próximo à borda de absorção do Ge, conforme mostra a Figura 4-37. O espalhamento anômalo pode ser associado a heterogeneidades da germânia, como é o caso de “clusters”, uma vez que as medidas de ASAXS foram realizadas na borda do germânio. A presença de “clusters” no material consolidado se deve à presença de germânia cristalina na preforma porosa, devido à posição na periferia da preforma em que a amostra foi retirada. A germânia cristalina na preforma porosa torna-se totalmente amorfa depois da consolidação (como constatado por medidas de difração de raios-X). Entretanto, deduz-se que neste caso não ocorre a completa difusão da germânia na matriz de sílica durante o processo de consolidação em virtude da elevada viscosidade da sílica. A presença de grande número de eventos em $q \sim 0,24 \text{ \AA}^{-1}$, representado pelo halo, corresponde a um valor médio de heterogeneidade da ordem de $26 \text{ \AA}$ obtido pela relação $d \sim 2\pi/q$, que em princípio pode ser associado aos “clusters” de germânia. Na literatura, já foi detectado heterogeneidades da ordem de nanômetros, provenientes da estrutura do *soot*, que permanece após a consolidação [135]. O pequeno halo em $q \sim 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ é referente ao filme de kapton, presente em algumas partes da instrumentação do experimento de ASAXS, uma vez que o mesmo pico aparece em todas as medidas, inclusive no branco.

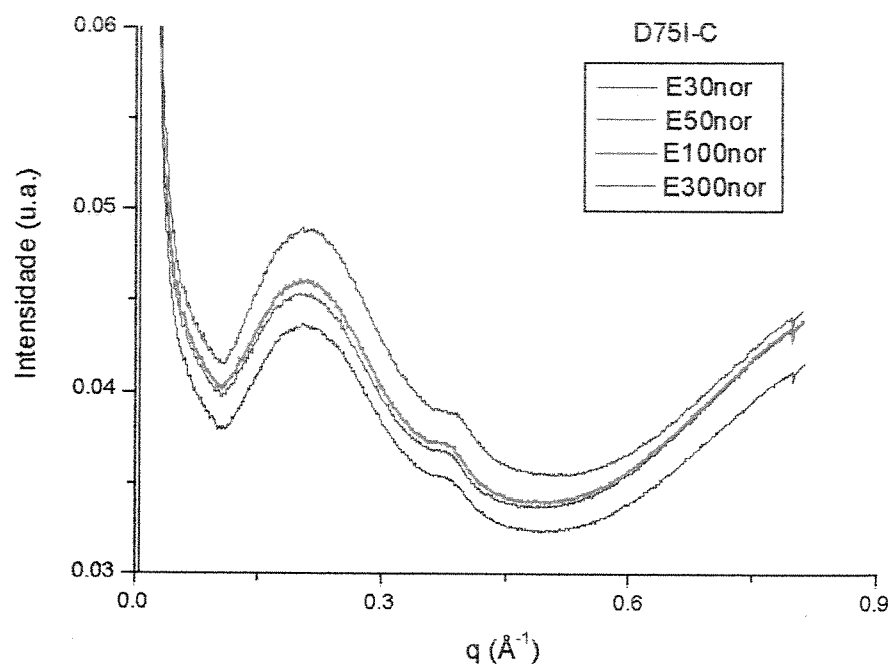


Figura 4-37. Medidas de ASAXS em sílica-germânia (Amostra D75I-C) obtidas no SPring-8, BL-40B2.

Para a amostra D38, verificou-se que na energia próximo à borda de absorção do germânio ($E=11,0745$ keV), ocorre uma diminuição na intensidade de espalhamento com o aumento da concentração de GeO_2 (Figura 4-38a). Não há diferença entre as energias na mesma concentração de GeO_2 , o que evidencia que o espalhamento observado não é devido a “clusters” de germânia, ou seja, a germânia está homogeneamente distribuída na matriz de sílica (Figura 4-38b).

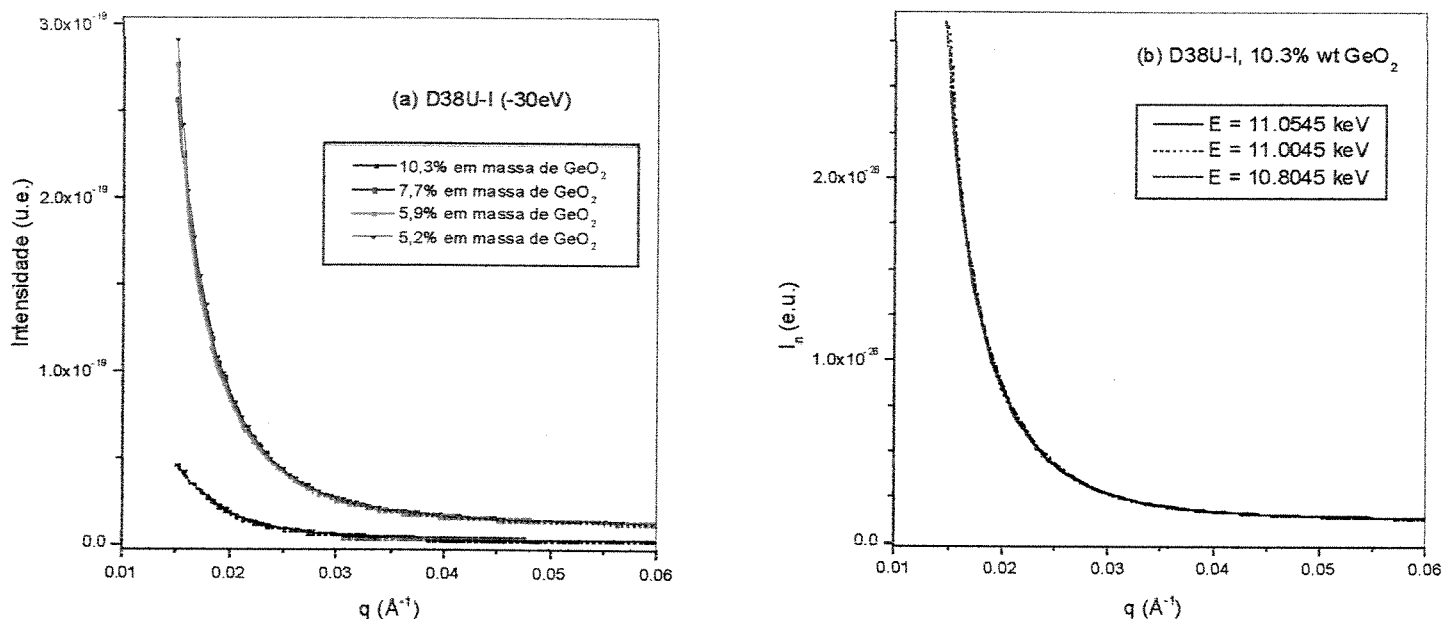


Figura 4-38. ASAXS – Amostra D38.

Os parâmetros de deposição possuem grande influência na preforma porosa, principalmente a temperatura da superfície de deposição, e a razão dos gases utilizados. Para a amostra D75, a temperatura foi $\sim 920^\circ\text{C}$, e razão de H_2/O_2 de 0,75 (oxidante), condições suficientes para a produção de germânia na forma cristalina, principalmente na periferia da preforma, de onde a amostra foi retirada. A maior homogeneização da amostra D38 se deve à menor temperatura da superfície de deposição ($\sim 850^\circ\text{C}$) e à maior razão de H_2/O_2 (1,50).

Os resultados conduzem ao indicativo de há uma grande influência dos parâmetros de deposição da preforma porosa nas características finais do material consolidado, principalmente na determinação da presença de “clusters” de germânia no material consolidado, que pode ser atribuída à presença de fase cristalina na preforma porosa, que não é totalmente homogeneizada durante o processo de consolidação.

4.2.2.5 Espalhamento de raios-X à ultra-baixo ângulo

Com os dados obtidos das medidas de SAXS, foi constatado que não há diferenças significativas na flutuação da densidade eletrônica na região da ordem de centenas de $\text{\AA}$. Com a

técnica de espalhamento de raios-X à ultra-baixo ângulo (VSAXS) é possível verificar flutuações na densidade eletrônica da ordem de micra e sub-micra.

Foi investigada a diferença estrutural proveniente dos parâmetros de deposição. Os valores de Rg obtidos por VSAXS estão representados na Tabela 4-VII para as amostras produzidas com o maçarico de 4 vias e na Tabela 4-VIII para as amostras produzidas com o maçarico de 5 vias. Devido ao fato de se ter configurações distintas de deposição, as amostras foram divididas nas duas Tabelas, não sendo possível um inter-relacionamento entre elas. Nas amostras S57, S58 e S60B, pode-se observar para temperaturas da superfície de deposição e razões H_2/O_2 constantes, uma mudança no Rg (nas duas regiões) em função da distância entre o maçarico e o alvo, conforme pode-se verificar no gráfico da Figura 4-39. Comparando-se as amostras S55 e S56, ambas possuem a mesma relação H_2/O_2 e distância entre o maçarico e o alvo (**d**), porém temperaturas da superfície de deposição (**T**) distintas. Pode-se observar uma diminuição de Rg com o aumento da temperatura de deposição. Por outro lado, comparando-se as amostras S55 e S58, pode-se verificar que para temperaturas de deposição aproximadamente constantes, pode-se verificar uma diminuição acentuada do Rg com o aumento da razão de H_2/O_2 .

Tabela 4-VII. Dados obtidos por VSAXS para maçarico de 4 vias.

Amostra	H₂ [sccm]	O₂ [sccm]	Razão H₂/O₂	T [°C]	d [mm]	Rg1 [μm]	Rg2 [μm]
S55	4100	4600	0,9	860	15	1,23	0,43
S56	4100	4600	0,9	900	15	0,69	0,19
S57	4100	1600	2,6	870	20	0,67	0,23
S58	4100	1600	2,6	870	15	0,67	0,44
S60B	4100	1600	2,6	870	5	0,50	0,20

Legenda: Para todas as amostras foram utilizados 360 sccm de He como gás de arraste e 600 sccm de N₂ como gás de proteção (Inerte) ; H₂ => fluxo de hidrogênio; O₂ => fluxo de oxigênio; T => temperatura da superfície de deposição; d => distância entre o maçarico e o alvo; ρ => densidade; Rg1 => raio de giro da região 1 (Instrumental = 11,3 sec); Rg2 => raio de giro da região 2 (Instrumental = 30,3 sec); * => não-medido

Tabela 4-VIII. Dados obtidos por VSAXS para maçarico de 5 vias.

Amostra	H ₂ [sccm]	O ₂ [sccm]	In1/In2 [sccm]	Razão H ₂ /O ₂	T [°C]	d [mm]	ρ [g/cm ³]	Rg1 [μ m]	Rg2 [μ m]
SS74	6000	2400	1500/650	2,5	930	40	0,13	*	0,29
SS75	6000	4000	1500/650	1,5	950	40	0,15	0,68	0,16
SS78C	6000	3000	1500/400	2,0	945	45	0,18	0,98	0,18
SS78L	6000	3000	1500/400	2,0	935	45	0,18	1,05	0,23
SS79	6000	6000	1300/400	1,0	955	40	0,16	*	0,28
SS80C	6000	12000	1300/400	0,5	945	40	0,18	1,01	0,18
SS80L	6000	12000	1300/400	0,5	900	40	0,18	1,31	0,23
SS82C	10000	5000	1200/400	2,0	980	40	0,23	0,50	0,12
SS82L	10000	5000	1200/400	2,0	900	40	0,23	1,34	0,18
SS84	7000	3500	1200/500	2,0	910	40	0,16	*	0,41

Legenda: Para todas as amostras foram utilizados 360 sccm de O₂ como gás de arraste e Ar como gás de proteção; H₂ => fluxo de hidrogênio; O₂ => fluxo de oxigênio; T => temperatura da superfície de deposição; d => distância entre o maçarico e o alvo; ρ => densidade; Rg1 => raio de giro da região 1 (Instrumental = 11,3 sec); Rg2 => raio de giro da região 2 (Instrumental = 30,3 sec); In1 => gás de proteção (Inerte 1); In2 => gás de proteção (Inerte 2); * => não-medido.

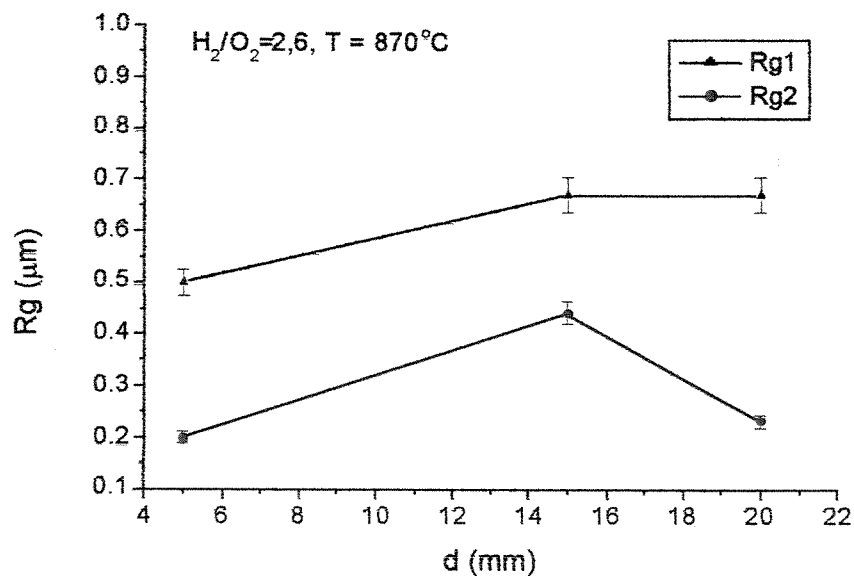


Figura 4-39. Rg em função de d (distância entre o maçarico e o alvo).

Um dos parâmetros de deposição analisados foi a distância entre o maçarico e o alvo (d), que está diretamente relacionado com o tempo de permanência das partículas de sílica formadas nas reações de hidrólise e oxidação do SiCl_4 na chama de H_2/O_2 . Analisando o gráfico Figura 4-39, na região 1 (ordem dos aglomerados), as partículas que são formadas na chama vão crescendo na forma de aglomerados até um limite, onde a frequência de colisões diminui, estabilizando a flutuação na densidade eletrônica na ordem de $0,6 \mu\text{m}$. Já para a região 2 (ordem das partículas e agregados), ocorre um aumento do R_g com o aumento da distância, atribuído ao crescimento dos agregados. Entretanto, ocorre simultaneamente a formação de aglomerados, e a partir de $d > 15 \text{ mm}$ há uma predominância dos aglomerados, ou seja, o tamanho dos R_g 's medidos já está acima do tamanho dos agregados, saindo do limite de detecção da região 2 (R_{g2}), e portanto o valor médio de R_g sofre um decréscimo.

Da Tabela 4-VIII, para as amostras preparadas com o maçarico de 5 vias, onde a distância entre o alvo e o maçarico foi mantido em $\sim 40 \text{ mm}$, pode-se observar uma diminuição do R_g com o aumento da temperatura da superfície de deposição (região central), conforme ilustra a Figura 4-40. A temperatura da superfície de deposição varia ao longo do raio da preforma porosa de sílica, e medidas de R_g em duas regiões distintas (centro e lateral do soot), mostraram que com o aumento da diferença de temperatura, também há um aumento na diferença do R_g , por exemplo, as amostras SS78 e SS82, apresentaram uma variação de temperatura de 10°C e 80°C , e uma variação no R_g (da região 2) de $0,1 \mu\text{m}$ e $0,8 \mu\text{m}$, respectivamente. No gráfico da Figura 4-40, tanto para a medida da flutuação na densidade eletrônica da ordem das partículas e agregados, quanto para os aglomerados, há uma diminuição do R_g com o aumento da temperatura de deposição. Isto ocorre devido ao fato de que o aumento da temperatura ocasiona uma diminuição na viscosidade da partícula durante a deposição, o que leva a um maior efeito de densificação. Em algumas amostras foram realizadas medidas de VSAXS no centro e na periferia da amostra, sendo que no centro geralmente a temperatura de deposição é maior do que na lateral, confirmando o efeito de densificação. O efeito da densificação do soot devido à temperatura de deposição é refletido diretamente na densidade, onde com o aumento da temperatura há um aumento na densidade, ou seja, há influência na forma de agregação/compactação do soot.

Como a estrutura do *soot* é composta de partículas, agregados e aglomerados de vários tamanhos, e toda a estrutura do *soot* é formada em chama de H_2/O_2 através de uma reação química, seria esperado que a razão de mistura H_2/O_2 e também a vazão destes gases, influenciasse diretamente na estrutura, porém, não foi observado claramente esta influência.

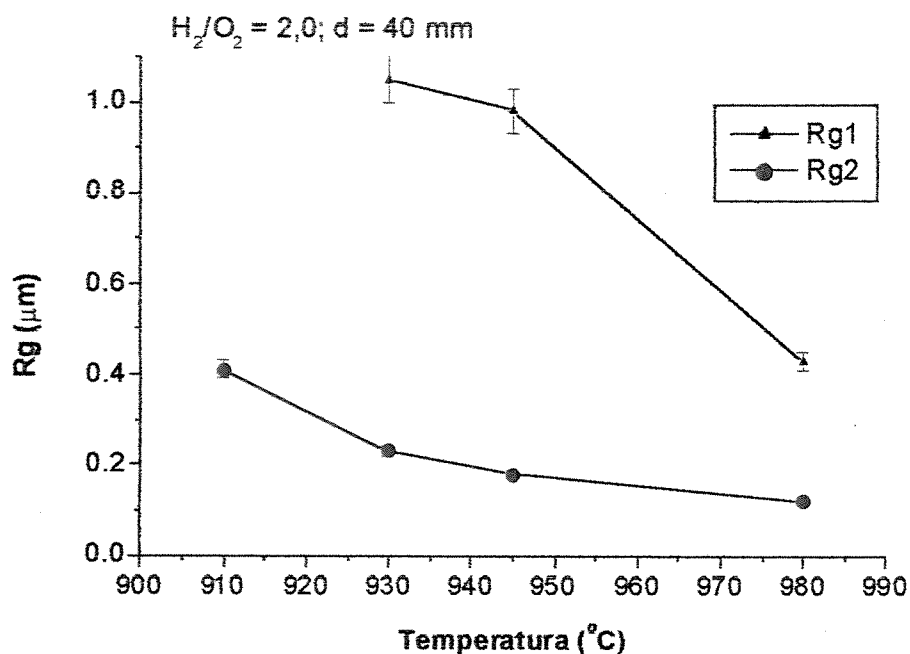


Figura 4-40. Gráfico Rg vs temperatura de deposição.

Como a densidade aumenta com o aumento da temperatura de deposição, também obteve-se uma diminuição do Rg com o aumento de densidade (para a região 2), conforme mostra a Figura 4-41.

Através das caracterizações estruturais da preforma de sílica-germânia preparadas por VAD, verificou-se o efeito dos parâmetros de deposição nas propriedades do material. Através de análise por MEV, determinou-se que há diferenças na morfologia e forma de agregação das partículas da preforma porosa e que depende da temperatura da superfície de deposição e da razão de H_2/O_2 . Os agregados são porosos (cerca de 30% de porosidade no interior do agregado), e a estrutura interna aos agregados não pode ser observada por MEV. Assim, utilizou-se o SAXS, que nos fornece informações da ordem de dezenas a centenas de Å. Entretanto, observou-se que a flutuação na densidade eletrônica da preforma porosa está em torno de 95 Å, e independe dos

parâmetros de preparação. Apesar disso, o número de eventos está associado à concentração de germânia. Em outra faixa de observação, medidas de VSAXS (detecção de heterogeneidades da ordem de micra e sub-micra), a estrutura está fortemente relacionada aos parâmetros de deposição, sendo que o mais importante é a temperatura da superfície de deposição, que afeta não somente a flutuação na densidade eletrônica, quanto a densidade da preforma porosa.

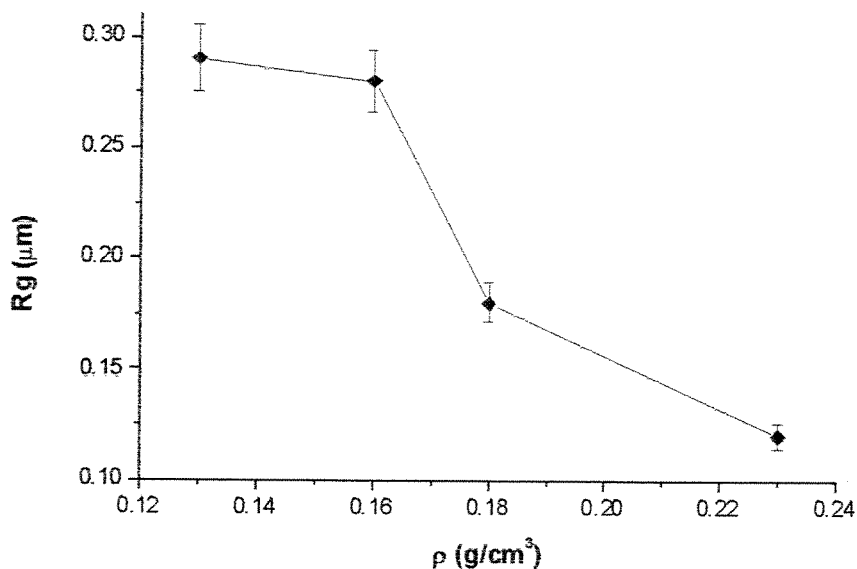


Figura 4-41. Gráfico de R_g em função da densidade do soot.

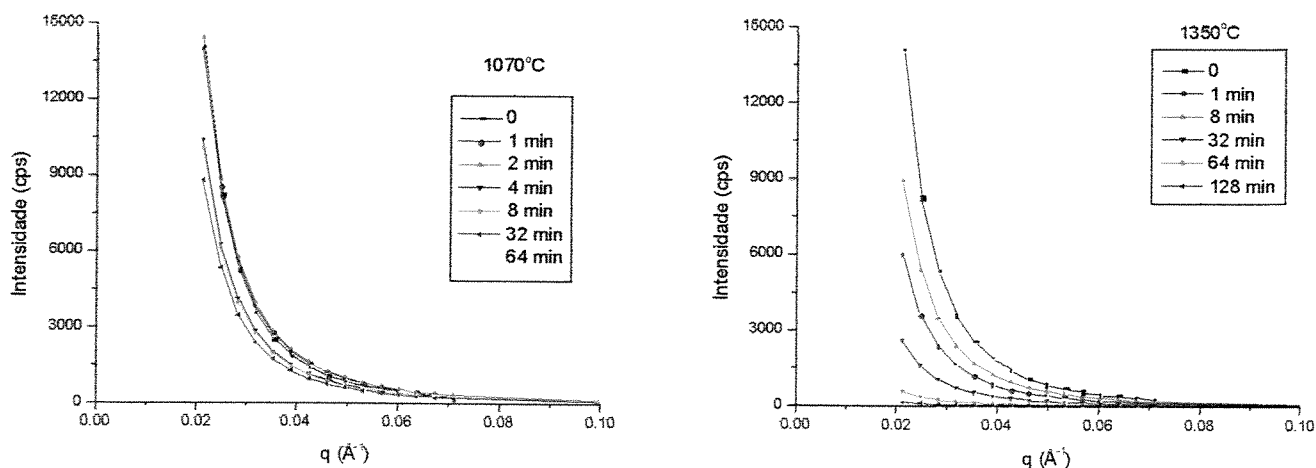


Figura 4-42. SAXS de amostras com tratamento térmico em função do tempo utilizando fonte convencional de raios-X de detector de cintilação: (a) 1070°C, (b) 1350°C.

Tabela 4-IX. Valores obtidos de Rg.

Tempo (min)	Rg (Å) para 1070°C	Rg (Å) para 1350°C
0	102	102
1	94	95
2	94	-
4	95	-
8	96	95
32	95	95
64	95	94
128	-	97

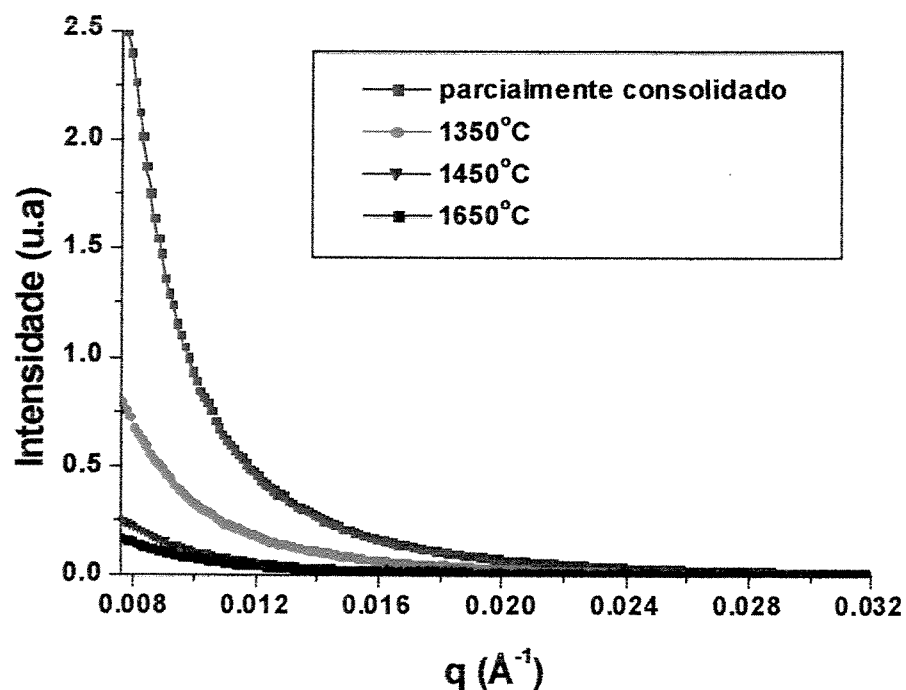


Figura 4-43. Medidas de SAXS realizadas no LNLS de amostras tratadas termicamente.

Mesmo após o tratamento térmico aplicada à preforma porosa, a flutuação na densidade eletrônica da ordem de 100 Å (Tabela 4-IX) permanece. Existe porém, uma diferença marcante no número de eventos; por exemplo, para tratamento térmico em 1070°C, a variação é menor do que em 1350°C (Figura 4-42). Há portanto, uma migração da flutuação na densidade eletrônica

para tamanhos maiores, fora do limite de detecção da instrumentação utilizada, sendo mais evidente com o tratamento térmico em 1350°C submetida a diferentes intervalos de tempo. A migração fica clara quando analisamos o gráfico da Figura 4-43, realizada no LNLS (Linha de luz SAS), que possui um limite de detecção angular bem menor do que no laboratório. Abaixo de $q \sim 0,02 \text{ \AA}$, há espalhamento à baixo ângulo para amostras consolidadas em temperaturas maiores, diminuindo o número de eventos com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Capítulo 5

5 Conclusões

Tanto o domínio do processamento VAD como da ciência fundamental relacionada ao material é de vital importância para se desenvolver novas propriedades no composto sílica-germânia. Através de resultados obtidos com as caracterizações foi possível correlacionar como os parâmetros de deposição interferem na dopagem da sílica-germânia, sendo que os principais são a configuração da instrumentação (geometria do maçarico, distância e ângulo entre o maçarico e o alvo), que afetam macroscopicamente na homogeneidade da preforma porosa obtida e estruturalmente interfere na dopagem; a razão entre o H_2/O_2 mostrando que há uma relação entre a razão e o perfil de dopagem resultante e o principal, que é a temperatura da superfície de deposição, que interfere diretamente na estrutura do material.

As técnicas de raios-X foram fundamentais na determinação da flutuação na densidade eletrônica da ordem de dezenas a centenas de ângstrom (SAXS), da ordem de micron e sub-micron (VSAXS) e ainda a flutuação na densidade eletrônica relacionada ao germânio. Os parâmetros de processamento não interferem na flutuação da densidade eletrônica da ordem de 95Å, entretanto interferem em tamanhos maiores (micron e sub-micron), principalmente com o efeito da temperatura da superfície de deposição. Foi observada através da DRX, que há deposição de germânia cristalina na preforma porosa, e que após o processo de consolidação, os cristais presentes na preforma porosa não são totalmente difundidos na matriz de sílica, podendo apresentar “clusters” ricos em germânia, verificados com medidas de ASAXS. Assim, as técnicas

de raios-X empregadas neste trabalho tornam-se ferramentas poderosas na eliminação da flutuação na densidade eletrônica através de sua correlação com o controle dos parâmetros de deposição, para minimizar ou mesmo eliminar a deposição de material cristalino e/ou controle dos parâmetros de consolidação que possam permitir uma homogeneização localizada do germânio.

Isoladamente, pode-se concluir com os resultados obtidos neste trabalho que:

1. Existe uma correlação dos principais parâmetros do processo de deposição com as propriedades da sílica-germânia VAD:
 - a. A razão entre os gases H_2/O_2 afeta as reações para a formação das partículas da preforma porosa. Em chama redutora ($H_2/O_2 > 2,0$), há uma diminuição na incorporação de germânia na matriz de sílica, sendo que a melhor mistura observada foi para H_2/O_2 igual a 1,5, onde obteve-se um perfil de dopagem onde a máxima dopagem está no centro da preforma, característica de preformas para aplicações em fibras ópticas.
 - b. A temperatura da superfície de deposição para se obter um perfil de dopagem adequado para aplicações em preformas para fibras ópticas, deve estar em torno de $860^{\circ}C$ (para o maçarico M5-6V). Acima e abaixo desta faixa de temperatura, há um decréscimo na concentração de germânia.
2. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) auxiliou no entendimento de como os parâmetros de deposição afetam no material:
 - a. A temperatura afeta diretamente na forma de aglomeração dos agregados.
 - b. A razão entre os gases H_2/O_2 afeta no tamanho médio dos agregados, apresentando um tamanho maior (em torno de $0,28 \mu m$) para a mistura estequiométrica ($H_2/O_2 = 2,0$), e diminuindo para outras misturas (tamanho médio da ordem de $0,25 \mu m$ para $H_2/O_2 = 1,5$ e $2,5$ e $0,22 \mu m$ para $H_2/O_2 = 1,0$ e $3,0$).
 - c. A presença de porosidade interna ao agregado estimada foi da ordem de 30%.

3. SAXS

- a. Flutuação na densidade eletrônica da preformas de sílica-germânia estimada por SAXS da ordem de $95\text{\AA}$, não sofre alterações de tamanho com a variação dos parâmetros de deposição, entretanto há alterações no número de eventos associados.
- b. A presença de GeO_2 cristalino na preforma porosa pode conduzir a flutuações na densidade eletrônica associados a *clusters* ricos em germânia (ASAXS), que aparentemente podem interferir nas propriedades ópticas.
- c. Os parâmetros de deposição afetam a estrutura da preforma porosa na região da ordem de micron e sub-micron, onde foi observada forte dependência com a temperatura. Com o aumento da temperatura, há efeito de crescimento dos agregados e de densificação dos aglomerados, representando alterações estruturais em faixas distintas.

Capítulo 6

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir das informações obtidas nesta pesquisa, obter preformas de sílica com altas concentrações de germânia ($> 20\%$ em peso), com homogeneidade tanto macroscópica quanto microscópica e estrutural, para a utilização do material em novas tecnologias e aplicações, como por exemplo, utilização em dispositivos para óptica não-linear. Para tanto, é necessária a caracterização óptica do material consolidado. Em contrapartida, produzir preformas homogêneas com propriedades ópticas desejáveis em aplicações para preformas para fibras ópticas com baixas perdas, minimizando as perdas decorrentes de defeitos intrínsecos do material, que podem ser controlados através do processamento, minimizando as flutuações na densidade eletrônica do material.

Referências Bibliográficas

- [1] Arenas, J. *Project Oxygen*, 1999.
- [2] A luz encurtando distâncias. *Revista CREA-SP*, v.1, p. 28-29, Janeiro/Fevereiro 2001.
- [3] Murata, H. *Handbook of Optical Fibers and Cables*. Marcel Dekker, Inc., 1988. Cap. 2: Optical Fibers, p. 15-37.
- [4] Mac Chesney, J.B. Materials and Progress for Preform Fabrication – Modified Chemical Vapour Deposition and Plasma Chemical Vapour Deposition, *Proceedings of IEEE*, v. 68(10), p.1181-1184, 1980.
- [5] Jablonowski, D.P. Fiber Manufacture at AT&T with the MCVD Process. *Journal of Lightwave Technology*, v.4, n.8, p.1016-1019, 1986.
- [6] Vandewoestine, R.V.; Morrow, A.J. Developments in Optical Waveguide Fabrication by the Outside Vapor Deposition Process. *Journal of Lightwave Technology*, v.4, n.8, p.1020-1025, 1986.
- [7] Izawa, T.; Sudo, S. *Optical Fibers: Materials and Fabrication*. KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1987, 186p.
- [8] Sarkar, A. Trends in Optical Fiber Technologies. *Lightwave*, v.16, n.9, p.56-66, 1999.
- [9] 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.
- [10] Suzuki, C. K., Torikai, D., Sekiya, E. H., Ogata, D. Y., Tomiyama, M., Ono, E., Gusken, E. and Cuevas, R. F. *Fibras ópticas no Brasil: inovação tecnológica usando o método VAD*. Anais do I Congresso em Ciência de Materiais - SULMAT 2000, vol. pp. 172-179, UDESC - Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville - SC, 2000.
- [11] Ikushima, A. J., Fujiwara, T., and Saito, K. *Silica glass: A material for photonics*. *Journal of Applied Physics*, vol. 88, n. 3, p. 1201-1213, 2000.

- [12] Ohashi, M., Tateda, M., Shiraki, K., Tajima, K., and Tsujikawa, K. *Optical Fiber Loss Reduction*. Electronics and Communications in Japan, Part 1, vol. 79, n. 12, p. 1-15, 1996.
- [13] Saito, K., Kakiuchida, H., and Ikushima, A. J. *Investigation of the origin of the Rayleigh scattering in SiO₂ glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 222, p. 329-334, 1997.
- [14] Sakaguchi, S., Todoroki, S., and Murata, T. *Rayleigh scattering in silica glass with heat treatment*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 220, p. 178-186, 1997.
- [15] Sakaguchi, S. and Todoroki, S. *Rayleigh scattering of silica core optical fiber after heat treatment*. Applied Optics, vol. 37, n. 33, p. 7708-7711, 1998.
- [16] Todoroki, S. and Sakaguchi, S. *Rayleigh Scattering and Fictive Temperatura in VAD Silica Glass with Heat Treatment*. Journal of Ceramic Society of Japan, vol. 105, n. 5, p. 377-380, 1997.
- [17] Tsujikawa, K., Ohashi, M., Shiraki, K., and Tateda, M. *Effect of thermal treatment on Rayleigh scattering in silica-based glasses*. Electronics Letters, vol. 31, n. 22, p. 1940-1941, 1995.
- [18] Tsujikawa, K., Tajima, K., and Ohashi, M. *Rayleigh scattering reduction method for silica-based optical fiber*. Journal of Lightwave Technology, vol. 18, n. 11, p. 1528-1532, 2000.
- [19] Hill, K.O. Photosensitivity in optical fiber waveguides: From discovery to commercialization. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v. 6, n.6, p. 1186-1189, 2000.
- [20] Gallagher, M. D.; Osterberg, U. L. Observation of direct correlation between induced absorption and 2nd harmonic-generation in germanium-doped glass optical fibers. *Electronics Letters*, v.28, n.13, p. 1251-1252, 1992.
- [21] Henry, L. J. Correlation of Ge E' defect sites with 2nd-harmonic generation in poled high-water fused-silica. *Optics Letters*, v.20, n.15, p. 1592-1594, 1995.
- [22] Weeks, R. A. The many varieties of E' centers: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 179, p. 1-9, 1994.
- [23] H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinser, R. A. Weeks, K. Muta and H. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **46** (1992) p. 11445.
- [24] H. Hosono, M. Mizuguchi, H. Kawazoe and J. Nishii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) p. L234.

- [25] T. Fujiwara, S. Matsumoto, M. Ohama, A. J. Ikushima, *J. Non-Cryst. Solids* **273** (2000) p. 203.
- [26] M. Gallagher and U. Osterberg, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) p. 2771.
- [27] Tabini, Ricardo; Nunes, Denizard. *Fibras Ópticas*. Editora Érica Ltda. São Paulo, 1990, 80p.
- [28] Giozza, W. F.; Conforti, E.; Waldman, H. *Fibras Ópticas: tecnologia e projeto de sistemas*. Rio de Janeiro – EMBRATEL; São Paulo: Makron, McGraw-Hill, 1991.
- [29] Beales, K. J. and Day, C. R. A review of glass fibres for optical communications. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 21, n. 1, p. 5-21, 1980.
- [30] Corning Communications – internet – End.: www.corningfiber.com.
- [31] Niizeki, N.; Inagaki, Nobuo; Edahiro, T. *Vapor-phase Axial Deposition Method – Cap. 3*. Optical Fiber Communications, vol 1., 1985, p.97-177.
- [32] Sanada, K., Shamoto, N., and Inada, K. Radiation resistance of fluorine-doped silica-core fibers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 179, p. 339-44, 1994.
- [33] Sanada, K., Shamoto, T., and Inada, K. Radiation resistance characteristic of graded-index fibers with a core of Ge-, F-doped or B and F-codoped SiO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 189, p. 283-290, 1995.
- [34] Suda, H., Chida, K., and Sudo, S. High rate fabrication technique for VAD optical fiber preforms. *Review of the Electrical Communication Laboratories*, v. 32, n. 3, p. 418-424, 1984.
- [35] Murata, H. Recent Developments in Vapor Phase Axial Deposition. *Journal of Lightwave Technology*, v. 4, n. 8, p. 1026-1033, 1986.
- [36] Shimizu, H., Torikai, D., Suzuki, C. K. VPD Burner technology for optical fiber preform deposition. Proceedings of the First Workshop on QITS: Materials Life-cycle and Sustainable Development, Tokyo (1998) ISBN: 4-906686-03-6C, pp. 79-84.
- [37] Torikai, D., Shimizu, H., Suzuki, C.K. Desenvolvimento de maçaricos VAD para fabricação de preformas de sílica de alta qualidade. *Anais do I Congresso em Ciência de Materiais - SULMAT 2000*, CD-Rom, p.189-194, UDESC - Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville - SC, 2000.
- [38] Ogata, D.Y.; Torikai,D.; Sekiya, E.H.; Shinohara, A.H.; Savani, J.; Smolka, F.M.; Braga, R.; Rocha, C.P.; Pinho, F.B. e Suzuki, C.K., R&D on Vitreous Silica Preform Fabrication for Optical Fiber, *Proceedings of the First Workshop on QITS: Materials Life-Cycle and*

- Environmentally Sustainable Development*, Edited by The United Nation University, Institute of Advanced Studies, March 2-4, Campinas, Brazil, 1998, pp. 69-78.
- [39] 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 No. 44, December, 1990, p. 285-296.
- [40] Sakaguchi, S. Consolidation of GeO_2 soot body prepared by flame hydrolysis reaction. *J. Non-Cryst. Solids*, 171 (1994), p. 228-235.
- [41] Kawachi, M.; Sudo, S.; Shibata, N. And Edahiro, T. *Threshold Gas Flow Rate of Halide Materials for the Formation of Oxide Particles in the VAD Process for Optical Fiber Fabrication..* Jpn. J. Appl. Phys, v. 20, No. 4, April (1981), p. 709-712.
- [42] Sakaguchi, S. *Consolidation of silica glass soot body prepared by flame hydrolysis reaction*. J. Non-Cryst. Solids 171 (1994), p. 249-258.
- [43] Sudo, S.; Kawachi, M.; Edahiro, T.; Izawa, T.; Shioda, T. And Gotoh, H. *Low-OH-Content Optical Fibre Fabricated by Vapour-phase axial-deposition method*. Electron. Lett., v. 14, No. 7 (1978), p. 534-535.
- [44] Chida, K.; Hanawa, F.; Nakahara, N. And Inagaki, N. *Simultaneous Dehydration with consolidation for V.A.D. Method*. Electron. Lett., v. 15, No. 25 (1979), p. 835-836.
- [45] Edahiro, T.; Kawachi, M.; Sudo, S. and Takata, H. *OH-Ion Reduction in V.A.D. Optical Fibres*. Electron. Lett., v. 15, No. 16 (1979), p. 482-483.
- [46] Sanada, K.; Moriyama, T. and Inada, K.. *Chlorination and vaporization of GeO_2 component in $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$ porous preform in dehydration process by VAD method and spontaneous formation of SiO_2 cladding layer during the dehydration by selective vaporization of GeO_2* . J. Non-Cryst. Solids 194 (1996), p. 163-172.
- [47] Awazu, K. And Kawazoe, H. *Characterization of silica glasses sintered under Cl_2 ambients*. J. Appl. Phys. 69 (4), February (1991), p. 1849-1852.
- [48] Hanawa, F., Sudo, S., Kawachi, M., and Nakahara, M. Fabrication of completely OH-free VAD fibre. *Electronics Letters*, v. 16, n. 18, p. 699-700, 1980.
- [49] Hetherington, G. and Jack, K. H. Water in vitreous silica. PartI. Influence of 'water' content on the properties of vitreous silica. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 3, n. 4, p. 129-133, 1962.

- [50] Kikuchi, Y., Sudo, H., and Kuzuu, N. OH Content Dependence of Viscosity of Vitreous Silica. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 105, p. 698-702, 1997.
- [51] Moriyama, T., Fukuda, O., Sanada, K., and Inada, K. Ultimately low OH content VAD optical fibres. *Electronics Letters*, v. 16, n. 18, p. 698-699, 1980.
- [52] Lines, M. E. The search for very low loss fiber-optic materials. *Science*, v. 226, p. 663-668, 11-9-1984.
- [53] Lines, M. E. Scattering losses in optic fiber materials. I. A new parametrization. *Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 11, p. 4052-4057, 1984.
- [54] Lines, M. E. Theoretical limits of low optic loss in multicomponent Halide Glass Materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 103, p. 265-278, 1988.
- [55] Lines, M. E. A possible non-halide route to ultralow loss glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 103, p. 279-288, 1988.
- [56] Lines, M. E. Can the minimum attenuation of fused silica be significantly reduced by small compositional variations? II. Combined fluorine and alkali metal dopant. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 171, p. 219-227, 1994.
- [57] 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. 58 Sanada, K.; Shiota, T. And Inada, K. Studies of the chemical kinetics on the vapor phase axial deposition method. *Journal of Non-Crystalline Solids* 188 (1995), p. 275-284.
- [59] Kawachi, M.; Sudo, S.; Shibata, N. And Eda Hiro, T. Deposition Properties of SiO₂-GeO₂ Particles in the Flame Hydrolysis Reaction for Optical Fiber Fabrication. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 19, No. 2, February (1980), p. L69-L71.
- [60] Potkay, E., Clark, H. R., Smyth, I. P., Kometani, T. Y., and Wood, D. L. Characterization of Soot from Multimode Vapor-phase Axial Deposition (VAD) Optical Fiber Preforms. *Journal of Lightwave Technology*, v. 6, n. 8, p. 1338-1347, 1988.
- [61] Otto, E. and Fissan, H. Brownian coagulation of submicron particles. *Advanced Powder Technology*, v. 10, n. 1, p. 1-20, 1999.
- [62] Ulrich, G. D. Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames. *Combustion Science and Technology*, v. 4, p. 47-57, 1971.

- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] Ulrich, G. D. and Riehl, J. W. Aggregation and Growth of Submicron Oxide Particles in Flames. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 87, n. 1, p. 257-265, 1982.
- [66] Ulrich, G. D. Flame Synthesis of Fine Particles. *Chemical & Engineering*, v. August, n. 6, p. 22-29, 1984.
- [67] Bianchini, F. G., Riello, P., and Benedetti, A. Small-angle X-ray scattering and rayleigh scattering studies of the microstructure of some optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 258, p. 198-206, 1999.
- [68] Calas, G., Bassett, W. A., Petiau, J., Steinberg, M., Tchoubar, D., and Zarka, A. Some Mineralogical Applications of Synchrotron Radiation. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 11, p. 17-36, 1984.
- [69] Greaves, G. N., Smith, W., Giulotto, E., and Pantos, E. Local structure, microstructure and glass properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 222, p. 13-24, 1997.
- [70] Hackley, V. A., Anderson, M. A., and Spooner, S. A small-angle X-ray scattering study of microstructure evolution during sintering of sol-gel derived porous nanophase titania. *Journal of Materials Research*, v. 7, n. 9, p. 2555-2570, 1992.
- [71] Lembke, U., Brückner, R., Kranold, R., and Höche, T. Phase Formation Kinetics in a Glass Ceramic Studied by Small-Angle Scattering of X-rays and Neutrons and by Visible Light Scattering. *Journal of Applied Physics*, v. 30, p. 1056-1064, 1997.
- [72] Moonen, J., Pathmamanohara, C., and Vrij, A. Small-Angle X-Ray Scattering of Silica Dispersions at Low Particle Concentrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 131, n. 2, p. 349-365, 1999.
- [73] Regan, M. J. and Bienenstock, A. Characterization of phase separation in amorphous films using modern small-angle scattering methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 192&193, p. 644-652, 1995.
- [74] Renninger, A. L. and Uhlmann, D. R. Small angle X-ray scattering from glassy SiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 16, p. 325-327, 1974.

- [75] Shinohara, A. H., Sugiyama, K., Waseda, Y., and Hatano, H. Small-Angle X-Ray Scattering Study of the Structure of Mesophase Carbon Powders. *High Temperature Materials and Processes*, v. 12, n. 4, p. 193-197, 1993.
- [76] Shinohara, A. H., Omote, K., Sekiya, E. H., Shinoda, K., Torikai, D., Suzuki, C. K., and Zavaglia, C. A. C. Small-Angle X-ray Scattering of Heat-Treated Flame-Fused Silica Glass from Amorphous and Crystalline Powders. *Journal of Applied Physics*, v. 30, p. 918-920, 1997.
- [77] Shinohara, A. H., Sekiya, E. H., Torikai, D., Ogata, D. Y., Suzuki, C. K., Kellermann, G., and Torriani, I. Effect of Heat Treatment on the High-Purity Silica Glass Prepared from Amorphous and Crystalline Powders by Small Angle X-Ray Scattering. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 38, n. 1, p. 136-139, 1999.
- [78] Stuhmann, H. B. Small-angle scattering of X-rays. *Progress of Crystal Growth and Characterization*, v. 18, p. 1-19, 1989.
- [79] Walter, G., Kranold, R., Gerber, T., Baldrian, J., and Steinhart, M. Particle Size Distribution from Small-Angle X-ray Scattering Data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 18, p. 205-213, 1985.
- [80] Walter, G., Kranold, R., Göcke, W., and Enenkel, N. Investigation of single-phase glasses using small-angle X-ray scattering techniques. *Journal of Applied Crystallography*, v. 24, p. 616-623, 1991.
- [81] Walter, G., Kranold, R., and Lembke, U. Small-Angle X-ray Scattering of Inorganic Glasses. Data Treatment and Analysis. *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, p. 1048-1055, 1997.
- [82] Guinier, A. and Fournet, G. *Small-angle Scattering of X-rays*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1955, 267p.
- [83] Glatter, O. and Kratky, O. *Small-angle X-ray Scattering*. London: Academic Press, 1982, 514p.
- [84] Shinohara, A. H., Sugiyama, K., and Shindo, D. Small-angle X-ray Scattering Study for Determining the Particle Size of Colloidal Materials. *High Temperature Materials and Processes*, v. 13, n. 2, p. 133-139, 1993.
- [85] Teixeira, J. Small-Angle Scattering by Fractal Systems. *Journal of Applied Crystallography*, n. 21, p. 781-785, 1988.

- [86] Bale, H. D. and Schmidt, P. W. Small-Angle X-Ray Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties. *Physical Review Letters*, v. 53, n. 6, p. 596-599, 1984.
- [87] Bienenstock, A. Synchrotron Radiation Studies: Anomalous Scattering, Grazing Incidence Scattering, EXAFS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 106, n. 1-3, p. 17-25, 1988.
- [88] Epperson, J. E. and Thiyagarajan, P. Anomalous and Resonance Small-Angle Scattering. *Journal of Applied Crystallography*, v. 21, n. 6, p. 652-662, 1988.
- [89] Goerigk, G., Haubold, H. G., and Schilling, W. Kinetics of Decomposition in Copper-Cobalt: a Time-resolved ASAXS study. *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, n. 6, p. 1041-1047, 1997.
- [90] Goerigk, G. and Williamson, D. L. Nanostructured Ge distribution in a-SiGe: H alloys from anomalous small-angle X-ray scattering studies. *Solid State Communications*, v. 108, n. 7, p. 419-424, 1998.
- [91] Goudeau, P., Fontaine, A., Naudon, A., and Williams, C. E. Anomalous small-angle x-ray scattering in metallurgy: a feasibility experiment with an Al-Zn alloy. *Journal of Applied Crystallography*, v. 19, p. 19-24, 1986.
- [92] Haubold, H. G., Gebhardt, R., Buth, G., and Goerigk, G. *Resonant Anomalous X-Ray Scattering*. G. Materlik, Sparks, C. J., and K. Fischer, Elsevier Science: 1994; pp. 295-304.
- [93] Haubold, H. G., Wang, X. H., Jungbluth, H., Goerigk, G., and Schilling, W. In situ anomalous small-angle X-ray scattering and X-ray absorption near-edge structure investigation of catalyst structures and reactions. *Journal of Molecular Structure*, v. 383, p. 283-289, 1996.
- [94] Haubold, H. G., Wang, X. H., Goerigk, G., and Schilling, W. In situ anomalous small-angle X-ray scattering investigation of carbon-supported electrocatalysts. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 5, pt. 2, p. 653-658, 1997.
- [95] Naudon, A. *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*. Brumberger, H., Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1995; pp. 203-220.
- [96] Nave, C. The information available from anomalous scattering on fibres at different wavelengths. *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, p. 295-299, 1987.

- [97] Rasmussen, F. B., Molenbroek, A. M., Clausen, B. S., and Feidenhans, R. Particle Size Distribution of an Ni/SiO₂ Catalyst Determined by ASAXS. *Journal of Catalysis*, v. 190, n. 1, p. 205-208, 2000.
- [98] Regan, M. J. and Bienenstock, A. Characterization of phase separation in amorphous films using modern small-angle scattering methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 192&193, p. 644-652, 1995.
- [99] Sadi, F. A. and Servant, C. Investigation of the ω -phase precipitation in the 0.506 at. % Ti - 0.129 at.% Nb - 0.365 at. % Al alloy by transmission electron microscopy and anomalous small-angle X-ray scattering. *Philosophical Magazine A*, v. 80, n. 3, p. 639-658, 2000.
- [100] Shinohara, A. H., Sugiyama, K., and Waseda, Y. Novel application of anomalous small-angle X-ray scattering to characterize inhomogeneities in materials. *High Temperature Materials and Processes*, v. 10, n. 3, p. 159-176, 1992.
- [101] Simon, J. P. and Lyon, O. The nature of the scattering tail in Cu-Ni-Fe and Invar alloys investigated by anomalous small-angle X-ray scattering. *Journal of Applied Crystallography*, v. 24, n. 6, p. 1027-1034, 1991.
- [102] Simon, J. P. and Lyon, O. *Resonant Anomalous X-Ray Scattering*. G.Materlik, Sparks, C. J., and K.Fischer, Elsevier Science: 1994; pp. 305-322.
- [103] Stuhmann, H. B. Anomalous small angle scattering. *Quarterly Review of Biophysics*, v. 14, n. 3, p. 433-466, 1981.
- [104] Stuhmann, H. B., Goerigk, G., and Munk, B. *Handbook on Synchrotron Radiation IV*. S.Ebashi, M.Koch, and E.Rubenstein, Elsevier Science Publishers: 1991; pp. 555-581.
- [105] Torkkeli, M., Serimaa, R., Etelaniemi, V., Toivola, M., Jokel, K., Paronen, M., and Sundholm, F. ASAXS study of styrene-grafted sulfonated poly(vinylidene fluoride) membranes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 38, n. 13, p. 1734-1748, 2000.
- [106] Haubold, H.G et all. JUSIFA – A new user-dedicated ASAXS beamline for materials 107
Miller, T. J., Potkay, E., and Yuen, M. J. Review of Chemistry and Mechanisms of Deposition for Optical Waveguide Fabrication by Vapor-phase Deposition from a Combustion Flame. *AIChE Symposium Series*, v. 83, n. 258, p. 1-11, 1987.

- [108] Sanada, K., Shiota, T., and Inada, K. Studies of the chemical kinetics on the vapor phase axial deposition method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 188, p. 275-284, 1995.
- [109] Powers, D. R. Kinetics of SiCl_4 oxidation. *Journal of American Ceramic Society*, v. 61, n. 7-8, p. 295-297, 1978.
- [110] French, W. G., Pace, L. J., and Foertmeyer, V. A. Chemical kinetics of the reactions of SiCl_4 , SiBr_4 , GeCl_4 , POCl_3 and BCl_3 with Oxygen. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 82, n. 20, p. 2191-2194, 1978.
- [111] Cromer, D. T. and Liberman, D. Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X-rays. *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, n. 5, p. 1891-1898, 1970.
- [112] Cromer, D. T. and Liberman, D. Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of an absorption edge. *Acta Crystallography*, v. A37, p. 267-268, 1981.
- [113] International Tables for X-Ray Crystallography, v.III – *Physical and chemical tables*, 2nd edition, 1968. Editors: Macgillavry, C. H. and Rieck, G. D., The Kynoch Press, Birmingham, England.
- [114] Huang, Y. Y., Sarkar, A., and Schultz, P. C. Relationship between composition, density and refractive index for germania silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 27, p. 29-37, 1978.
- [115] Ono, Eduardo. *Relatório PADCT – Automação e Controle do Processo VAD*, (a ser publicado).
- [116] Imoto, K., Sumi, M., and Suganuma, T. Bottom shape control of optical fiber soot preform by modified VAD method. *Journal of Lightwave Technology*, v. 6, n. 9, p. 1376-1385, 1988.
- [117] Okamoto, K., Edahiro, T., and Nakahara, M. Transmission characteristics of VAD multimode optical fibers. *Applied Optics*, v. 20, n. 3, p. 2314-2318, 1981.
- [118] 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.
- [119] Chida, K., Hanawa, F., and Nakahara, M. VAD graded-index optical fiber fabrication. *Review of the Electrical Communication Laboratories*, v. 32, n. 3, p. 404-410, 1984.

- [120] Sekiya, Edson Haruhico. *Estudo do processo de deposição e consolidação da preforma de sílica vítrea para fibras ópticas pelo método VAD*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 136 p. Tese (Doutorado).
- [121] Sekiya, E. H., Torikai, D., E. Gusken, Ogata, D. Y., Cuevas, R. F., and Suzuki, C. K. Crystalline and amorphous phases of GeO₂ in VAD silica-germania soot preform. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, p. 228-232, 2000.
- [122] Ogata, D. Y., Sekiya, E. H., Tomiyama, M., Cuevas, R. F., Torikai, D. and Suzuki, C. K. *Estudo dos parâmetros de deposição do processo VAD na obtenção de preformas para fibras ópticas. Parte II: sílica dopada com GeO₂*. Anais do I Congresso em Ciência de Materiais - SULMAT 2000, CD-Rom, p. 162-171, UDESC - Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville - SC, 2000.
- [123] Gusken, Edmilton. *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).
- [124] Joint comitte for powder diffraction standard, JCPDS - ICDD, CD-Rom, 1995.
- [125] Goto, S., Yabashi, M., Ohashi, H., Kimura, H., Takeshita, K., Uruga, T., Mochizuki, T., Kohmura, Y., Kuroda, M., Yamamoto, M., Furukawa, Y., Kamiya, N., and Ishikawa, T. Standard transport channels of X-ray beamlines at Spring-8. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 5, p. 1202-1205, 1998.
- [126] Homepage do Spring-8.
<http://www.spring8.or.jp/ENGLISH/facility/bl/PublicBeamline/BL40B2/index.html>
- [127] <http://www.desy.de/~dommach/a2/start.htm>.
- [128] Koga, T., Hart, M., and Hashimoto, T. Development of a High-Flux- and High-Temperature-Set-Up Bonse-Hart Ultra-Small-Angle X-ray Scattering (USAXS) Diffractometer. *Journal of Applied Physics*, v. 29, p. 318-324, 1996.
- [129] Suzuki, C. K., Doi, K., and Kohra, K. Very-Small Angle X-Ray Scattering from Amorphous Silica before and after Thermal Neutron Irradiation. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 19, n. 4, p. L205-L206, 1980.
- [130] Suzuki, C. K. *Characterization of Quartz Crystals by Very-Small angle X-ray Scattering*. Symposium on Quartz, 11-1980, Tokyo. Proceedings of Symposium on Quartz, vol. 1, no. 1, pp. 25-32, Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo, 1980.

- [131] Suzuki, C. K., Iwasaki, F. and Kohra, K. *Studies of Micron Order Defects in Quartz by a High Angular Resolved X-ray Small Angle Scattering Technique* 1981, USA. Proceedings of Annual Symposium on Frequency Control, vol. 1, no. 1, pp. 14-24, USA, 1981.
- [132] Tomiyama, M., Ogata, D. Y., Sekiya, E. H., Torikai, D. and Suzuki, C. K. *Estudo dos parâmetros de deposição do processo VAD na obtenção de preformas para fibras ópticas. Parte I: sílica pura*. Anais do I Congresso em Ciência de Materiais - SULMAT 2000, CD-Rom, p. 180-188, UDESC - Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville - SC, 2000.
- [133] Cuevas, R. F., Gusken, E., Sekiya, E. H., Ogata, D. Y., Torikai, D., and Suzuki, C. K. Effect of H_2/O_2 ratio on the GeO_2 concentration profile in $SiO_2:GeO_2$ glass preforms prepared by vapor-phase axial deposition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, p. 252-256, 2000.
- [134] Jacon, R.H.B.; Tomiyama, M.; Ogata, D.Y.; Sekiya, E.H. and Suzuki, C.K. Study of silica soot obtained by vapor phase deposition: effect of H_2/O_2 ratio observed by SEM. *Acta Microscopica (a ser publicado)*.
- [135] Hosono, H., Kawamura, K., Kawazoe, H., and Nishii, J. Nanometer-scale heterogeneity in SiO_2-GeO_2 glass preforms and fibers prepared by vapor phase axial de position method. *Journal of Applied Physics*, v. 80, n. 5, p. 3115-3117, 1996.

Anexos

Anexo 1 – Dados de Deposição da preforma porosa de sílica-germânia.....	122
Anexo 2 – JCPDS – ICDD (43-1016) – GeO ₂ hexagonal.....	125
Anexo 3 - JCPDS – ICDD (38-1923) – C ₁₈ H ₃₆ O ₂ – ácido esteárico	126
Anexo 5 – Dados para correção dos dados de SAXS.....	128

Dados de Deposição da sílica-germânia VAD

Anexo 1

Amostra	Maçarico	ângulo/ Dist	H2 [sccm]	O2 [sccm]	H2/O2	inerte [sccm]	carriér SiCl4 [sccm]	carriér GeCl4 [sccm]	T1 med [oC]	T2 med [oC]	T3 med [oC]	tempo [min]	m Soot [g]	Eficiência [%]	Taxa Dep [g/min]	Obs.
D1	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
D2	4	52/10	5250	2500	2,10	420	N2	N2	•	860	•	120	•	•	•	
D3	4	52/10	4000	2000	2,00	950	N2	N2	•	800	•	127	27,40	63,18	0,22	
D4	1	53/10	5200	2700	1,93	680	N2	N2	855	800	750	185	38,30	66,29	0,21	
D5	N4	50/15	4700	5200	0,90	600	N2	He	870	860	770	35	8,80	57,23	0,25	
D6	N4	50/15	4100	5800	0,71	600	N2	He	730	795	770	240	59,20	88,86	0,25	
D7	N4	50/15	4100	4600	0,89	600	N2	He	775	735	750	195	48,75	78,43	0,25	
D8	N4	50/15	4100	4000	1,03	600	N2	He	805	845	795	98	32,00	•	0,33	
D9	N4	50/20	4100	1600	2,56	600	N2	He	80	830	•	240	57,80	83,46	0,24	
D10	N4	50/15	4100	2800	1,46	600	N2	He	870	860	790	255	52,20	83,86	0,20	
D11	N4	50/-25	7500	3000	2,50	600	N2	He	771	777	764	240	59,30	85,63	0,25	
D12	N4	50/-30	7000	3500	2,00	600	N2	He	890	917	860	145	42,60	78,40	0,29	
D13	N4	50/-25	5000	2500	2,00	675	N2	He	780	833	802	180	51,00	71,33	0,28	
D14	1	50/-35	5750	2500	2,30	675	N2	He	820	768	723	210	64,60	71,15	0,31	
D15	1	50/-30	6000	4000	1,50	675	N2	He	940	910	840	270	89,60	73,71	0,33	
D16	1	50/-30	5000	2500	2,00	675	N2	He	820	768	723	240	75,00	63,41	0,31	
D17	1	50/-30	5000	2500	2,00	675	N2	He	820	768	723	180	62,10	79,93	0,35	
D18	N4	50/-25	4400	3000	1,47	675	N2	He	895	875	815	180	83,05	65,42	0,46	
D19	N4	30/-20	5500	9000	0,61	675	N2	He	930	890	825	120	27,60	74,88	0,23	
D20	N4	65/-20?	5500	9000	0,61	675	N2	He	860	915	795	240	20,80	41,00	0,09	
D21	N4	45/-20?	5500	9000	0,61	675	N2	He	915	880	850	240	56,80	68,42	0,24	
D22	M5-6V	51/-20	5500	6900	0,80	500	N2	He	895	930	835	250	72,80	66,19	0,29	
D23	M5-6V	51/-20?	5500	6900	0,80	500	N2	He	915	950	840	240	62,00	66,88	0,26	
D24	M5-6V	51/-65	5500	6900	0,80	500	N2	He	930	950	870	245	76,10	74,92	0,31	
D25	M5-6V	51/-xx?	5000	8300	0,60	500	N2	He	860	920	845	240	83,70	74,83	0,35	
D26	M5-6V	51/-9	5500	6900	0,80	500	N2	He	910	890	860	240	76,00	72,86	0,32	
D27	M5-6V	50/-37	5500	6500	0,85	500	N2	He	930	950	875	120	47,60	94,58	0,40	
D28	M5-6V	50/-40	--	--	--	--	Ar	He	--	--	--	140	35,00	50,38	0,25	
D29	M5-6V	45/-30	4000	6000	0,67	300	Ar	He	890	930	870	153	36,50	81,22	0,24	
D30	M5-6V	54/-	7000	6000	1,17	300	Ar	He	900	900	860	335	101,36	71,29	0,30	
D31	M5-6V	48/35	7000	7000	1,00	1200	Ar	He	1000	980	890	240	56,80	73,51	0,24	
D32	M5-6V	48/30	4700	6750	0,70	1750	Ar	O2	920	950	900	300	71,80	61,81	0,24	
D33*	M5-6V	38-60/?	4700	6750	0,70	1750	Ar	O2	840	910	850	272	64,70	72,62	0,24	
D34	M5-6V	54/35	4700	6750	0,70	1750	Ar	O2	880	950	830	360	78,80	69,49	0,22	
D35	M5-6V	54/53	4700	6750	0,70	1750	Ar	O2	840	870	800	360	71,50	57,08	0,20	
D36	M5-6V	54/53	4700	6750	0,70	1750	Ar	O2	840	870	800	360	77,95	63,24	0,22	
D37	M5-6V	54/53	4700	6750	0,70	1750	N2	O2	820	850	770	360	83,10	69,42	0,23	
D38	M5-6V	54/54	4870	3250	1,50	1490	N2	O2	860	910	780	360	66,60	62,73	0,19	
D39	M5-6V	54/35	4870	3500	1,39	1490	N2	O2	880	940	750	280	73,80	74,01	0,26	
D40	M5-6V	50/42	10000	5000	2,00	1200	Ar	O2	1010	980	840	420	118,40	79,16	0,28	
D41	M5-6V	50/52	7500	7500	1,00	1200	Ar	O2	970	1020	840	420	109,20	75,48	0,26	
D42	M5-6V	50/40	5000	10000	0,50	1000	Ar	O2	880	960	850	180	39,80	65,98	0,22	
D43	M5-6V	50/45	5000	10000	0,50	1000	Ar	O2	920	950	860	360	58,50	68,49	0,16	
D44	M5-6V	33/35	7000	6000	1,17	400	Ar	He	900	860	800	300	54,40	83,77	0,18	

[illegible]

Amostra	Maçarico	ângulo/ Dist	H2 [sccm]	O2 [sccm]	H2/O2	inerte [sccm]	carrier SiCl4 [sccm] GeCl4 [sccm]		T1 med [oC]	T2 med [oC]	T3 med [oC]	tempo [min]	m Soot [g]	Eficiência [%]	Taxa Dep [g/min]	Obs.
D86	M17-7V		6000	4000	1,50	1000/800	FL					201	38,70	55,90	0,19	CÂMARA PADCT
D87	M19-5V	48/35	6000	6200	0,97	950/800	FL	240			860	498	87,40	63,46	0,18	CÂMARA PADCT
D88	M2-4V	50/40	6000	4000	1,50	800	FL	240		920	920	309	46,25	66,79	0,15	CAPILAR 0.3 mm
D89	M2-4V	50/45	5000	5000	1,00	800	FL	240		1000	1010	400	71,90	67,72	0,18	CAPILAR 0.35 mm
D90	M2-4V	50/50	5000	5000	1,00	800	FL	240		940	950	422	75,00	68,55	0,18	CAPILAR 0.3 mm
D91	M18-5V	50/42	3400	2200	1,55	550/1200	FL	240		950	880	350	65,30	66,20	0,19	
D92	M11-5V	48/35	3375	4500	0,75	525/1500	FL	240		860	820	391	47,30	48,22	0,12	
D93	M2-4V	50/40	4000	6000	0,67	800	N2	240		850	880	495	57,15	62,22	0,12	CAPILAR 0.3 mm
D94	M19-5V	50/40	8000	4000	2,00	900/300	N2	240		890 / 850	910 / 860	106		#DIV/0!	0,00	CAPILAR 0.3 mm
D95	M18-5V	50/42	3400	2200	1,55	800/500	FL	240		920	930	481	60,40	61,71	0,13	CAPILAR 0.3 mm
D96	M18-5V	50/38	6000	5000	1,20	500/1000	N2	240		970	870	460	69,05	56,02	0,15	CAPILAR 0.3 mm
D97	M2-4V	51/35	4000	6000	0,67	400	FL	240		960	890	327	54,80	62,53	0,17	CAPILAR 0.3 mm
D98	M22-4V	51/30	5000	6000	0,83	400	FL	240		930	920	407	57,40	50,82	0,14	CAPILAR 0.3 mm
D99	M 21-5V	51/40	5000	5000	1,00	600/400	FL	240		970	980	603	111,10	68,53	0,18	CAPILAR 0.3 mm
D100	M21-5V	44/7	3000	4000	0,75	800/500	FL	240		910	920					
D101	M18-5V	45/35	4000	2000	2,00	600/400	FL	240		940	820	431	82,00	70,77	0,19	CAPILAR 0.3 mm
D102	M3-4V	50/25	4000	6000	0,67	600	N2	240		950	910	201	50,85	88,45	0,25	CAPILAR 0.25 mm
D103	M3-4V	50/20	4000	6000	0,67	600	N2	240		920	820	382		0,00	0,00	CAPILAR 0.25 mm
D104	M3-4V	50/20	4000	6000	0,67	600	N2	240		950	950	421	99,70	80,98	0,24	CAPILAR 0.25 mm
D105	M3-4V	44/30	6000	4000	1,50	600	N2	240		1000	940	421		0,00	0,00	CAPILAR 0.25 mm
D106	M3-4V	50/28	5000	5000	1,00	600	N2	240		980	920	635	158,60	83,98	0,25	CAPILAR 0.25 mm
D107	M3-4V	50/25	5000	5000	1,00	600	N2	240		1010	1020	1056	256,80	82,36	0,24	CAPILAR 0.25 mm
D108	M3-4V	44/20	5000	5000	1,00	600	N2	240		990	1000	453	126,00	84,48	0,28	CAPILAR 0.25 mm
D109	M3-4V	44/	5000	5000	1,00	600	N2	240				242	64,80	77,54	0,27	CAPILAR 0.25 mm
D110	M3-4V	44/29	4000	6000	0,67	600	N2	240				245	72,20	92,43	0,29	

		d Å	Int.	h k l
GeO ₂				
2				
Germanium Oxide				
		4.317	19	1 0 0
		3.430	100	1 0 1
		2.493	9	1 1 0
		2.363	31	1 0 2
		2.280	24	1 1 1
Rad: CuKα1 Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp: Calculated				
Cutoff: 15.0 Int: Calculated I/Icor: 1.81		2.159	15	2 0 0
Ref: Brier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)		2.016	4	2 0 1
		1.8827	2	0 0 3
		1.8687	6	1 1 2
		1.7257	2	0 1 3
Sys: Hexagonal S.G.: P3221 (154)				
a: 4.98502 b: c: 5.648 A: C: 1.1330		1.7150	1	2 0 2
A: B: C: Z: 3 mp:		1.6317	2	2 1 0
Ref: Ibid.		1.5676	9	2 1 1
Dx: 4.286 Dm: SS/FOM: F30=368(1.003,31)		1.5023	4	1 1 3
		1.4188	7	2 0 3
sa: nwB: ay: Sign: 2V:				
Ref:		1.4128	9	1 2 2
		1.3945	2	0 3 1
		1.3420	2	0 1 4
		1.2822	4	3 0 2
		1.2463	1	2 2 0
Peak height intensities. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-PDWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 36-1463. Atomic positions from Smith, E., Isaacs, P., Acta Crystallogr., 17 842-846 (1964): Ge in 3a with x=0.4513, 0 in 6c with x=0.3969, y=0.3021, z=0.12. Anisotropic thermal parameters also from Smith and Isaacs: Ge, B(1,1)=0.0076, B(2,2)=0.0067, B(3,3)=0.0042, B(1,2)=0.0034, B(1,3)=0.0, B(2,3)=0.0; O, B(1,1)=0.0192, B(2,2)=0.0142, B(3,3)=0.0083, B(1,2)=0.0118, B(1,3)=-0.004, B(2,3)=-0.003. Intensity threshold for <1=0.1%. GeO ₂ type. PSE: hp9. Mwt: 104.59. Volume[CD]: 121.55.		1.2331	2	2 1 3
		1.2286	2	1 1 4
		1.2170	2	2 2 1
		1.1974	4	3 1 0
		1.1816	1	2 0 4

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.1713	2	3 1 1	1.0103	3	3 1 3	0.9288	3	1 2 5
1.1433	<1	3 0 3	1.0080	4	0 4 2, 0 3 4	0.9197	<1	1 0 6
1.1402	1	2 2 2	1.0008	1	0 2 5	0.9132	1	3 1 4
1.1024	1	3 1 2	0.9904	<1	3 2 0	0.8937	1	1 4 2
1.0928	1	0 1 5	0.9755	3	2 3 1			
1.0793	<1	4 0 0	0.9421	1	4 1 0			
1.0677	3	2 1 4	0.9413	1	0 0 6			
1.0601	1	4 0 1	0.9363	1	4 0 3			
1.0392	1	2 2 3	0.9345	3	3 2 2, 2 2 4			
1.0289	1	1 1 5	0.9292	2	4 1 1			

Strong lines: 3.43/X 2.36/3 2.28/2 4.32/2 2.16/2 2.49/1 1.57/1 1.41/1

H. O.
18 36 2

Itaric acid

Rad: CuK α Lambda: 1.54178 Filter: Mono. d-sp: Diff.
Cutoff: 15.0 Int: Diffractometer I/I₀:
Ref: Walton, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota,
JSA, ICDD Grant-in-Aid, (1987)

Sys: Monoclinic S.G.: P2₁/c (14)
a: 39.96(77) b: 4.954(14) c: 9.378(13) A: 8.0662 C: 1.8930
B: 94.81(45) E: Z: 4 mp: 69.6 C
Ref: Abrahamson, von Sydow, Acta Crystallogr., Sec. A, 7 591 (1954)

ix: 1.021 Dm: SS/FOM: F30=78(1.009,42)

Ref: nwb: ey: Sign: 2V:

Color: White

Sample obtained from Fisher Scientific Company. All peaks (153 total) with
2-theta angles greater than 30 deg. and intensities of less than three were
omitted. Average relative standard deviation in intensity of the 10 strongest
lines for three specimen mounts = 12.8%. Cell parameters refined from original
Crystal Data cell given by Abrahamson, von Sydow as: monoclinic, a=40.012,
b=4.956, c=9.357, beta=94.8, Space Group=P2₁/c, Z=4. C form. Si used as
external standard. Single-crystal data used. PSC: mP224. To replace 9-618.
Wt: 284.48. Volume[CD]: 1849.95.

d Å	Int.	h k l
39.62	999	1 0 0
19.856	44	2 0 0
13.251	206	3 0 0
9.958	6	4 0 0
7.957	26	5 0 0
5.687	7	7 0 0
4.983	2	8 0 0
4.806	3	-2 1 0
4.680	5	-1 0 2, 0 0 2
4.639	5	-3 1 0, -2 0 2
4.596	3	1 0 2
4.527	4	-3 0 2
4.466	8	2 0 2
4.431	9	-4 1 0, 9 0 0
4.374	17	0 1 1, -4 0 2
4.332	14	1 1 1
4.311	9	-2 1 1
4.240	33	2 1 1
4.206	55	-5 1 0, -3 1 1
4.187	97	-5 0 2
4.105	358	3 1 1, 4 0 2
4.066	14	-4 1 1
3.981	7	10 0 0, -6 0 2
3.971	7	-6 1 0
3.950	6	4 1 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.902	6	-5 1 1	3.161	2	-10 0 2, 4 1 2	2.339	6	-15 1 0, -9 1 3
1.890	7	5 0 2	3.104	3	-10 1 0, -6 1 2	2.335	5	0 0 4, -3 0 4
1.771	9	5 1 1, -7 0 2	3.086	4	9 0 2	2.330	5	7 1 3
1.735	34	-7 1 0	3.061	3	13 0 0, 5 1 2	2.321	4	1 0 4, -6 2 0
1.722	61	-6 1 1	3.052	2	9 1 1	2.317	4	-4 0 4, 4 2 1
1.678	102	6 0 2	3.002	5	-10 1 1, -7 1 2	2.311	3	-15 1 1
1.620	7	11 0 0	2.985	10	-11 0 2	2.306	3	-5 2 1, 12 1 2
1.590	3	6 1 1	2.953	9	6 1 2	2.279	5	5 2 1, -16 0 2
1.559	3	-8 0 2	2.923	3	-11 1 0	2.272	6	-10 1 3, -7 2 0
1.537	2	-7 1 1	2.844	4	-11 1 1, 14 0 0	2.268	8	3 0 4, -6 2 1
1.512	2	-8 1 0	2.752	3	11 0 2	2.264	10	8 1 3, -6 0 4
1.470	2	7 0 2	2.512	3	-6 1 3, 10 1 2	2.250	9	-14 1 2
1.405	2	7 1 1, -1 1 2	2.505	55	4 1 3	2.237	4	6 2 1
1.399	2	0 1 2	2.489	8	16 0 0	2.232	4	4 0 4, 13 1 1
1.385	3	-2 1 2	2.477	5	0 2 0	2.228	3	15 0 2, -7 0 4
1.370	2	1 1 2	2.470	3	-1 2 0, 13 0 2	2.224	5	-7 2 1, -16 1 0
1.355	3	-9 0 2, -8 1 1	2.406	3	11 1 2	2.218	7	-8 2 0
1.342	4	-3 1 2	2.403	3	-4 2 0, -8 1 3	2.213	9	18 0 0
1.318	4	12 0 0, 2 1 2	2.395	3	-15 0 2, 0 2 1	2.208	10	13 1 2, -11 1 3
1.300	6	-9 1 0	2.387	3	1 2 1	2.201	10	-16 1 1
1.276	5	-4 1 2, 8 0 2	2.383	7	-2 2 1	2.198	10	9 1 3
1.246	3	3 1 2	2.371	8	2 2 1	2.191	7	5 0 4, 7 2 1
1.225	2	8 1 1	2.365	7	-5 2 0, -3 2 1	2.187	5	0 2 2, -8 0 4
1.198	3	-5 1 2	2.348	7	-13 1 2, 3 2 1	2.185	4	-2 2 2
1.174	3	-9 1 1	2.343	6	14 0 2, -1 0 4	2.180	3	1 2 2

d Å	Int.	h	k	l	d Å	Int.	h	k	l	d Å	Int.	h	k	l
2.084	4	2	1	4	2.001	4	-8	1	4					
2.071	5	-13	1	3	1.997	4	9	0	4					
2.069	5	-16	1	2	1.993	3	-9	2	2					
2.063	4	11	1	3	1.761	3	-14	1	4					
2.059	5		-6	1	1.758	3	15	2	1					
2.054	4		6	2	1.756	3	-16	2	0					
2.049	4		8	0	1.754	4	-2	1	5					
2.044	3	-11	2	0	1.752	3	-3	1	5					
2.038	3		4	1	1.749	3	16	1	3					
2.006	3	-18	1	1	1.745	3	-4	1	5					

Strong lines: 39.6/6 4.11/6 13.3/6 3.68/X 4.19/X 3.72/6 4.21/6 19.9/4

Anexo 4

Dados para a determinação da absorção dos raios-X pela amostra - Spring-8

Ge Absorption Edge (E = 11,1045 KeV)

Amostra	E (keV)	DE (eV)	Io (counts)	Is (counts)	Iscor (counts)	tempo (s)	Iscor/Io	t (cm)	GeO2 %peso total	GeO2 %peso crist	ro (g/cc)	mis.to	mis
1) D54U-IC	11,0745	-30	1591257	2622240	668776	100	0,4203	0,02840	9,90	0,00	2,3487	0,8668	30,5222
	11,0545	-50	1592550	2614482	666797	100	0,4187	0,02840	9,90	0,00	2,3487	0,8706	30,6551
	11,0045	-100	1577429	2549875	650320	100	0,4123	0,02840	9,90	0,00	2,3487	0,8861	31,2002
	10,8045	-300	1567601	2355058	600634	100	0,3832	0,02840	9,90	0,00	2,3487	0,9593	33,7787
2) D54U-17	11,0745	-30	1595704	2609569	665544	100	0,4171	0,02840	8,00	0,00	2,3207	0,8745	30,7910
	11,0545	-50	1596111	2597853	662556	100	0,4151	0,02840	8,00	0,00	2,3207	0,8792	30,9584
	11,0045	-100	1581559	2531640	645669	100	0,4082	0,02840	8,00	0,00	2,3207	0,8959	31,5450
	10,8045	-300	1568886	2329631	594149	100	0,3787	0,02840	8,00	0,00	2,3207	0,9710	34,1898
3) Al-7.9%Li	11,0745	-30	1590630	1845842	470764	100	0,2960	0,02300	0,00	0,00		1,2175	52,9361
	11,0545	-50	1591112	1839122	469050	100	0,2948	0,02300	0,00	0,00		1,2215	53,1078
	11,0045	-100	1575436	1776201	453002	100	0,2875	0,02300	0,00	0,00		1,2464	54,1909
	10,8045	-300	1563956	1596448	407158	100	0,2603	0,02300	0,00	0,00		1,3458	58,5118
4) Air	11,0745	-30	2033305	8048628	2052722	100	1,0095	-	-	-			
	11,0545	-50	2034665	8040190	2050570	100	1,0078	-	-	-			
	11,0045	-100	2013404	7917558	2019294	100	1,0029	-	-	-			
	10,8045	-300	1999306	7684893	1959955	100	0,9803	-	-	-			
5) Kapton	11,0745	-30	2020424	7953963	2028579	100	1,0040	0,01500	-	-		-0,0040	-0,2685
	11,0545	-50	2021678	7941473	2025393	100	1,0018	0,01500	-	-		-0,0018	-0,1224
	11,0045	-100	2001258	7819549	1994298	100	0,9965	0,01500	-	-		0,0035	0,2323
	10,8045	-300	1989322	7590174	1935798	100	0,9731	0,01500	-	-		0,0273	1,8183
6) D75-IR (P4)	11,0745	-30	1957170	667282	170184	100	0,0870	0,06500	13,65	0,00	2,4038	2,4424	37,5750
	11,0545	-50	1958368	665828	169813	100	0,0867	0,06500	13,65	0,00	2,4038	2,4452	37,6180
	11,0045	-100	1932568	634771	161892	100	0,0838	0,06500	13,65	0,00	2,4038	2,4797	38,1489
	10,8045	-300	1922687	537315	137037	100	0,0713	0,06500	13,65	0,00	2,4038	2,6412	40,6343
7) D75-JC	11,0745	-30	1956679	556037	141812	100	0,0725	0,06500	17,02	0,00	2,4531	2,6245	40,3770
	11,0545	-50	1958006	555217	141603	100	0,0723	0,06500	17,02	0,00	2,4531	2,6267	40,4101
	11,0045	-100	1929686	528785	134861	100	0,0699	0,06500	17,02	0,00	2,4531	2,6609	40,9364
	10,8045	-300	1921848	443610	113138	100	0,0589	0,06500	17,02	0,00	2,4531	2,8324	43,5759
8) D75-IL	11,0745	-30	1951735	474059	120904	100	0,0619	0,06500	21,44	0,00	2,5174	2,7815	42,7920
	11,0545	-50	1953341	474865	121110	100	0,0620	0,06500	21,44	0,00	2,5174	2,7806	42,7785
	11,0045	-100	1929080	474865	121110	100	0,0628	0,06500	21,44	0,00	2,5174	2,7681	42,5862

Amostra	E _a (keV)	DE (eV)	I ₀ (counts)	I _s (counts)	I _{scor} (counts)	tempo (s)	I _{scor} /I ₀	t (cm)	GeO2 %peso total	GeO2 %peso crist	ρ ₀ (g/cc)	mis.to	mis
	10,8045	-300	1920867	378245	96468	100	0,0502	0,06500	21,44	0,00	2,5174	2,9913	46,0204
9)	11,0745	-30	1676213	1936140	493793	100	0,2946	0,21000	7,83		0,3228	1,2222	5,8199
	11,0545	-50	1678858	1659478	423233	100	0,2521	0,21000	7,83		0,3228	1,3779	6,5616
	11,0045	-100	2091899	2145997	547315	100	0,2616	0,21000	7,83		0,3228	1,3408	6,3848
	10,8045	-300	1654303	2151624	548750	100	0,3317	0,21000	7,83		0,3228	1,1035	5,2547
10)	11,0745	-30	1674637	3388539	864213	100	0,5161	0,21000	7,23		0,1374	0,6615	3,1502
	11,0545	-50	1670980	3350390	854483	100	0,5114	0,21000	7,23		0,1374	0,6707	3,1937
	11,0045	-100	1650029	3257517	830797	100	0,5035	0,21000	7,23		0,1374	0,6862	3,2674
	10,8045	-300	1647284	3021246	770539	100	0,4678	0,21000	7,23		0,1374	0,7598	3,6181
11)	11,0745	-30	1668367	1924311	490776	100	0,2942	0,21000	15,62		0,3560	1,2236	5,8267
	11,0545	-50	1671657	1923225	490499	100	0,2934	0,21000	15,62		0,3560	1,2261	5,8388
	11,0045	-100	1650790	1874659	478113	100	0,2896	0,21000	15,62		0,3560	1,2392	5,9008
	10,8045	-300	1645468	1728424	440817	100	0,2679	0,21000	15,62		0,3560	1,3171	6,2721
12)	11,0745	-30	1667569	2024976	516450	100	0,3097	0,03340	18,55		2,4754	1,1721	35,0941
	11,0545	-50	1668436	2019201	514977	100	0,3087	0,03340	18,55		2,4754	1,1755	35,1952
	11,0045	-100	1644961	1957396	499214	100	0,3035	0,03340	18,55		2,4754	1,1924	35,7017
	10,8045	-300	1640312	1798438	458674	100	0,2796	0,03340	18,55		2,4754	1,2743	38,1528
13)	11,0745	-30	1660617	2110224	538192	100	0,3241	0,03340	7,00		2,3059	1,1267	33,7344
	11,0545	-50	1663253	2102586	536244	100	0,3224	0,03340	7,00		2,3059	1,1319	33,8905
	11,0045	-100	1643841	2041149	520575	100	0,3167	0,03340	7,00		2,3059	1,1499	34,4269
	10,8045	-300	1638500	1975154	503743	100	0,3074	0,03340	7,00		2,3059	1,1795	35,3135
14)	11,0745	-30	1640409	2317410	591032	100	0,3603	0,03000	2,55		2,2400	1,0208	34,0277
	11,0545	-50	1644357	2309056	588902	100	0,3581	0,03000	2,55		2,2400	1,0268	34,2282
	11,0045	-100	1623290	2239453	571150	100	0,3518	0,03000	2,55		2,2400	1,0446	34,8186
	10,8045	-300	1619996	2071839	528402	100	0,3262	0,03000	2,55		2,2400	1,1203	37,3441
15)	11,0745	-30	1168280	1105556	281961	100	0,2413	0,21000	14,75	2,88	0,4056	1,4215	6,7691
	11,0545	-50	1946985	1836271	468323	100	0,2405	0,21000	14,75	2,88	0,4056	1,4249	6,7851
	11,0045	-100	1919111	1777557	453348	100	0,2362	0,21000	14,75	2,88	0,4056	1,4430	6,8712
	10,8045	-300	1914130	1594004	406535	100	0,2124	0,21000	14,75	2,88	0,4056	1,5493	7,3779
16)	11,0745	-30	1942196	2927825	746712	100	0,3845	0,21000	10,54	3,76	0,2351	0,9559	4,5519
	11,0545	-50	1945725	2922475	745348	100	0,3831	0,21000	10,54	3,76	0,2351	0,9595	4,5692
	11,0045	-100	1916285	2829771	721705	100	0,3766	0,21000	10,54	3,76	0,2351	0,9765	4,6501

Amostra	E (keV)	DE (eV)	Io (counts)	Is (counts)	Iscor (counts)	tempo (s)	Iscor/Io	t (cm)	GeO2 %peso total	GeO2 %peso crist	ro (g/cc)	mis.to	mis
	10,8045	-300	1913065	2626206	669788	100	0,3501	0,21000	10,54	3,76	0,2351	1,0495	4,9976
17) PD38-29	11,0745	-30	1940592	1973236	503254	100	0,2593	0,21000	16,44	1,89	0,3344	1,3497	6,4269
	11,0545	-50	1943279	1975418	503811	100	0,2593	0,21000	16,44	1,89	0,3344	1,3499	6,4282
	11,0045	-100	1918804	1916389	488756	100	0,2547	0,21000	16,44	1,89	0,3344	1,3676	6,5124
	10,8045	-300	1910233	1755529	447730	100	0,2344	0,21000	16,44	1,89	0,3344	1,4508	6,9085
18) D38U-110	11,0745	-30	1940054	2628811	670452	100	0,3456	0,03140	5,24	0,00	2,2799	1,0625	33,8382
	11,0545	-50	1942846	2621010	668462	100	0,3441	0,03140	5,24	0,00	2,2799	1,0669	33,9786
	11,0045	-100	1913904	2538033	647300	100	0,3382	0,03140	5,24	0,00	2,2799	1,0841	34,5252
	10,8045	-300	1908718	2342758	597497	100	0,3130	0,03140	5,24	0,00	2,2799	1,1614	36,9885
19) D38U-18	11,0745	-30	1936576	2526560	644374	100	0,3327	0,03140	7,74	0,00	2,3168	1,1004	35,0445
	11,0545	-50	1938372	2520539	642838	100	0,3316	0,03140	7,74	0,00	2,3168	1,1037	35,1500
	11,0045	-100	1914343	2448900	624567	100	0,3263	0,03140	7,74	0,00	2,3168	1,1201	35,6710
	10,8045	-300	1907619	2260118	576420	100	0,3022	0,03140	7,74	0,00	2,3168	1,1968	38,1138
20) D38U-14	11,0745	-30	1936295	2541711	648238	100	0,3348	0,03140	5,94	0,00	2,2902	1,0943	34,8495
	11,0545	-50	1938172	2533300	646093	100	0,3334	0,03140	5,94	0,00	2,2902	1,0986	34,9859
	11,0045	-100	1909715	2453422	625721	100	0,3277	0,03140	5,94	0,00	2,2902	1,1158	35,5352
	10,8045	-300	1905109	2263848	577372	100	0,3031	0,03140	5,94	0,00	2,2902	1,1938	38,0194
21) D38U-1C	11,0745	-30	1932831	2372792	605157	100	0,3131	0,03140	10,27	0,00	2,3541	1,1613	36,9826
	11,0545	-50	1934602	2370089	604467	100	0,3125	0,03140	10,27	0,00	2,3541	1,1633	37,0481
	11,0045	-100	1911380	2303215	587412	100	0,3073	0,03140	10,27	0,00	2,3541	1,1799	37,5750
	10,8045	-300	1903949	2114965	539401	100	0,2833	0,03140	10,27	0,00	2,3541	1,2612	40,1665
22) D97U-1C	11,0745	-30	1918107	2608762	665339	100	0,3469	0,02960	9,48	0,00	2,3425	1,0588	35,7702
	11,0545	-50	1922199	2603846	664085	100	0,3455	0,02960	9,48	0,00	2,3425	1,0628	35,9059
	11,0045	-100	1896612	2526722	644415	100	0,3398	0,02960	9,48	0,00	2,3425	1,0795	36,4690
	10,8045	-300	1893285	2335003	595519	100	0,3145	0,02960	9,48	0,00	2,3425	1,1566	39,0755
23) PD54-13	11,0745	-30	1922951	2610213	665709	100	0,3462	0,21000	9,95		0,2550	1,0608	5,0513
	11,0545	-50	1924393	2598590	662744	100	0,3444	0,21000	9,95		0,2550	1,0660	5,0761
	11,0045	-100	1899926	2517926	642172	100	0,3380	0,21000	9,95		0,2550	1,0847	5,1653
	10,8045	-300	1893005	2306406	588226	100	0,3107	0,21000	9,95		0,2550	1,1688	5,5658
24) PD38-10	11,0745	-30	1912543	2756855	703108	100	0,3676	0,21000	9,59	5,58	0,3030	1,0007	4,7651
	11,0545	-50	1915215	2766410	705545	100	0,3684	0,21000	9,59	5,58	0,3030	0,9986	4,7553
	11,0045	-100	1887411	2726763	695434	100	0,3685	0,21000	9,59	5,58	0,3030	0,9984	4,7544

Amostra	E (keV)	DE (eV)	Io (counts)	Is (counts)	Iscor (counts)	tempo (s)	Iscor/Io	t (cm)	GeO2 %peso total	GeO2 %peso crist	ro (g/cc)	mis.to	mis
	10,8045	-300	1883902	2694470	687198	100	0,3648	0,21000	9,59	5,58	0,3030	1,0085	4,8023
25) PD54-23	11,0745	-30	1905663	2862040	729935	100	0,3830	0,21000	9,24		0,2434	0,9596	4,5697
	11,0545	-50	1908323	2853105	727656	100	0,3813	0,21000	9,24		0,2434	0,9642	4,5912
	11,0045	-100	1885073	2785319	710368	100	0,3768	0,21000	9,24		0,2434	0,9759	4,6473
	10,8045	-300	1880339	2567656	654855	100	0,3483	0,21000	9,24		0,2434	1,0548	5,0228
26) PD93-21	11,0745	-30	898758	1040494	265368	100	0,2953	0,21000	21,07	0,00	0,3113	1,2199	5,8090
	11,0545	-50	900263	1040293	265316	100	0,2947	0,21000	21,07	0,00	0,3113	1,2218	5,8179
	11,0045	-100	1008069	889233	226790	100	0,2250	0,21000	21,07	0,00	0,3113	1,4918	7,1037
	10,8045	-300	1323286	1357591	346240	100	0,2617	0,21000	21,07	0,00	0,3113	1,3407	6,3845
27) PD93-15	11,0745	-30	898399	1490433	380120	100	0,4231	0,21000	12,83	0,00	0,2133	0,8601	4,0958
	11,0545	-50	899504	1487567	379389	100	0,4218	0,21000	12,83	0,00	0,2133	0,8633	4,1109
	11,0045	-100	886428	1444854	368496	100	0,4157	0,21000	12,83	0,00	0,2133	0,8778	4,1799
	10,8045	-300	884382	1348030	343802	100	0,3887	0,21000	12,83	0,00	0,2133	0,9448	4,4992
28) PD93-4	11,0745	-30	895600	944404	240861	100	0,2689	0,21000	5,86	0,00	0,2169	1,3133	6,2537
	11,0545	-50	896510	939784	239683	100	0,2674	0,21000	5,86	0,00	0,2169	1,3192	6,2819
	11,0045	-100	885632	921731	235078	100	0,2654	0,21000	5,86	0,00	0,2169	1,3264	6,3161
	10,8045	-300	882994	848607	216429	100	0,2451	0,21000	5,86	0,00	0,2169	1,4061	6,6955
29) BD93-C	11,0745	-30	894990	315330	80422	100	0,0899	0,55500	21,07	0,00	0,2989	2,4095	4,3415
	11,0545	-50	895559	316224	80650	100	0,0901	0,55500	21,07	0,00	0,2989	2,4073	4,3375
	11,0045	-100	882733	303533	77413	100	0,0877	0,55500	21,07	0,00	0,2989	2,4339	4,3853
	10,8045	-300	880713	260257	66376	100	0,0754	0,55500	21,07	0,00	0,2989	2,5854	4,6584

Legenda:

E = energia dos raios-X

DE = variação da energia abaixo da borda de absorção do Ge

Io = intensidade obtida do IC1 (ion chamber) - feixe incidente

Is = intensidade obtida do IC2 - feixe transmitido

Iscor = intensidade Is corrigido pela eficiência do detector

tempo =

ro =

to =

mis =

mi/ro =

tempo de contagem no IC

densidade da amostra

espessura da amostra

coeficiente de absorção linear

coeficiente de absorção mássica

Anexo 4

MEDIDAS EXPERIMENTAIS - ASAXS - Número de Fótons (Po)

Nro	Sample	File Name	E (keV)	DE (eV)	Time (s)	Io (counts)	Po
1	Al-7.9%Li	StdGe301001	11,0745	-30	100	1097490	1.20673E+24
		StdGe301002	11,0745	-30	100	1097734	1.207E+24
		StdGe301001	11,0545	-50	100	817509	8.96354E+23
		StdGe301002	11,0545	-50	100	816306	8.95035E+23
		StdGe301001	11,0045	-100	100	813237	8.83875E+23
		StdGe301002	11,0045	-100	100	811618	8.82116E+23
2	Kapton	kapge301001	11,0745	-30	100	2118363	2.32922E+24
		kapge301002	11,0745	-30	100	2115959	2.32657E+24
		kapge501001	11,0545	-50	100	2124874	2.32981E+24
		kapge501002	11,0545	-50	100	2122144	2.32682E+24
		kapge1001001	11,0045	-100	100	2108587	2.29174E+24
		kapge1001002	11,0045	-100	100	2106457	2.28943E+24
3	D75I-c	D75ICGe301001	11,0745	-30	100	2178387	2.39522E+24
		D75ICGe301002	11,0745	-30	100	2183639	2.40099E+24
		D75ICGe301003	11,0745	-30	100	2183865	2.40124E+24
		D75ICGe501001	11,0545	-50	100	2176230	2.38612E+24
		D75ICGe501002	11,0545	-50	100	2175977	2.38584E+24
		D75ICGe501003	11,0545	-50	100	2173839	2.3835E+24
		D75ICGe1001001	11,0045	-100	100	2146427	2.33287E+24
		D75ICGe1001002	11,0045	-100	100	2142946	2.32908E+24
4	Blank	D75ICGe1001003	11,0045	-100	100	2139699	2.32555E+24
		D75ICGe3001001	10,8045	-300	100	2123623	2.22546E+24
		D75ICGe3001002	10,8045	-300	100	2121415	2.22314E+24
		D75ICGe3001003	10,8045	-300	100	2119512	2.22115E+24
4	Blank	AirGe301001	11,0745	-30	100	2179034	2.39593E+24
		AirGe301002	11,0745	-30	100	2175921	2.3925E+24
		AirGe501001	11,0545	-50	100	2185004	2.39574E+24
		AirGe501002	11,0545	-50	100	2182400	2.39288E+24
		AirGe1001001	11,0045	-100	100	2152676	2.33966E+24

Nro	Sample	File Name	E (keV)	DE (eV)	Time (s)	Io (counts)	Po
		AirGe1001002	11.0045	-100	100	2148820	2.33547E+24
		AirGe3001001	10.8045	-300	100	2130381	2.23254E+24
		AirGe3001002	10.8045	-300	100	2126500	2.22847E+24
5	D75I-L	D75ILGe301001	11.0745	-30	100	2093511	2.30189E+24
		D75ILGe301002	11.0745	-30	100	2097477	2.30625E+24
		D75ILGe301003	11.0745	-30	100	2098808	2.30772E+24
		D75ILGe501001	11.0545	-50	100	2129424	2.3348E+24
		D75ILGe501002	11.0545	-50	100	2127915	2.33314E+24
		D75ILGe501003	11.0545	-50	100	2126389	2.33147E+24
		D75ILGe1001001	11.0045	-100	100	2111833	2.29527E+24
		D75ILGe1001002	11.0045	-100	100	2110788	2.29413E+24
		D75ILGe1001003	11.0045	-100	100	2109714	2.29297E+24
		D75ILGe3001001	10.8045	-300	100	2093511	2.1939E+24
		D75ILGe3001002	10.8045	-300	100	2097477	2.19806E+24
		D75ILGe3001003	10.8045	-300	100	2098808	2.19945E+24
6	D75I-R	D75IRGe301001	11.0745	-30	100	2101300	2.31046E+24
		D75IRGe301002	11.0745	-30	100	2103019	2.31235E+24
		D75IRGe301003	11.0745	-30	100	2103569	2.31295E+24
		D75IRGe501001	11.0545	-50	100	2103765	2.30666E+24
		D75IRGe501002	11.0545	-50	100	2102816	2.30562E+24
		D75IRGe501003	11.0545	-50	100	2101569	2.30426E+24
		D75IRGe1001001	11.0045	-100	100	2062408	2.24155E+24
		D75IRGe1001002	11.0045	-100	100	2060502	2.23948E+24
		D75IRGe1001003	11.0045	-100	100	2059229	2.23809E+24
		D75IRGe3001001	10.8045	-300	100	2057637	2.15631E+24
		D75IRGe3001002	10.8045	-300	100	2062000	2.16088E+24
		D75IRGe3001003	10.8045	-300	100	2061061	2.1599E+24
7	D54UI-c	D54UIc30001	11.0745	-30	100	1113830	1.2247E+24
		D54UIc30002	11.0745	-30	100	1112747	1.22351E+24
		D54UIc30003	11.0745	-30	100	1111809	1.22247E+24
		D54UIc50001	11.0545	-50	100	1766546	1.93692E+24
		D54UIc50002	11.0545	-50	100	1764756	1.93496E+24
		D54UIc50003	11.0545	-50	100	1762039	1.93198E+24
		D54UIc100001	11.0045	-100	100	1740625	1.89182E+24
		D54UIc100002	11.0045	-100	100	1739463	1.89055E+24
		D54UIc100003	11.0045	-100	100	1738234	1.88922E+24
		D54UIc300001	10.8045	-300	100	1719372	1.80182E+24
		D54UIc300002	10.8045	-300	100	1718249	1.80065E+24
		D54UIc300003	10.8045	-300	100	1716849	1.79918E+24
8	D54U-I7	D54UI730001	11.0745	-30	100	1710407	1.88066E+24
		D54UI730002	11.0745	-30	100	1708050	1.87806E+24
		D54UI730003	11.0745	-30	100	1706149	1.87597E+24
		D54UI750001	11.0545	-50	100	1718376	1.88411E+24
		D54UI750002	11.0545	-50	100	1716532	1.88208E+24

Nro	Sample	File Name	E (keV)	DE (eV)	Time (s)	Io (counts)	Po
		D54UI750003	11.0545	-50	100	1714761	1.88014E+24
		D54UI7100001	11.0045	-100	100	1721124	1.87062E+24
		D54UI7100002	11.0045	-100	100	1719415	1.86876E+24
		D54UI7100003	11.0045	-100	100	1717956	1.86718E+24
		D54UI7300001	10.8045	-300	100	1711432	1.7935E+24
		D54UI7300002	10.8045	-300	100	1710339	1.79236E+24
		D54UI7300003	10.8045	-300	100	1709419	1.79139E+24
9	PD95-13	PD9513302001	11.0745	-30	5	93639	1.0296E+23
		PD9513302002	11.0745	-30	5	93503	1.0281E+23
		PD9513302003	11.0745	-30	5	93379	1.02674E+23
		PD951350001	11.0545	-50	5	93293	1.02291E+23
		PD951350002	11.0545	-50	5	93182	1.02169E+23
		PD951350003	11.0545	-50	5	93088	1.02066E+23
		PD9513100001	11.0045	-100	5	91406	9.93456E+22
		PD9513100002	11.0045	-100	5	91288	9.92173E+22
		PD9513100003	11.0045	-100	5	91194	9.91152E+22
		PD9513300001	10.8045	-300	5	90524	9.4865E+22
		PD9513300002	10.8045	-300	5	90441	9.4778E+22
		PD9513300003	10.8045	-300	5	90361	9.46941E+22
10	D95U-Ic	D95UI30001	11.0745	-30	300	5474572	6.01949E+24
		D95UI50001	11.0545	-50	300	5491091	6.02068E+24
		D95UI100001	11.0045	-100	300	5443079	5.91587E+24
		D95UI300001	10.8045	-300	300	5435135	5.69577E+24
11	D95U-I7	D95UI730001	11.0745	-30	300	5457200	6.00039E+24
		D95UI750001	11.0545	-50	300	5444783	5.96991E+24
		D95UI7100001	11.0045	-100	300	5357752	5.82313E+24
		D95UI7300001	10.8045	-300	300	5324141	5.57945E+24
12	PD95-26	PD952630001	11.0745	-30	10	175372	1.92828E+23
		PD952650001	11.0545	-50	10	176131	1.93118E+23
		PD9526100001	11.0045	-100	10	178260	1.93744E+23
		PD9526300001	10.8045	-300	10	177635	1.86153E+23
13	PD99-33	PD953330001	11.0745	-30	10	177680	1.95366E+23
		PD953350001	11.0545	-50	10	177720	1.9486E+23
		PD9533100001	11.0045	-100	10	175080	1.90288E+23
		PD9533300001	10.8045	-300	10	174499	1.82867E+23
14	D99U-DIC	D99UDIC30001	11.0745	-30	300	5115833	5.62505E+24
		D99UDIC50001	11.0545	-50	300	5113094	5.60623E+24
		D99UDIC100001	11.0045	-100	300	5034060	5.47132E+24
		D99UDIC300001	10.8045	-300	300	5003296	5.24322E+24
15	D38U-Ic	D38UIc30001	11.0745	-30	300	4950720	5.4435E+24
		D38UIc50001	11.0545	-50	300	4984721	5.46547E+24
		D38UIc100001	11.0045	-100	300	5031162	5.46817E+24
		D38UIc300001	10.8045	-300	300	4990168	5.22947E+24

Nro	Sample	File Name	E (keV)	DE (eV)	Time (s)	Io (counts)	Po
16	D38U-I4	D38UI430001	11,0745	-30	300	4971073	5.46588E+24
		D38UI450001	11,0545	-50	300	4962759	5.44139E+24
		D38UI4100001	11,0045	-100	300	4882284	5.30636E+24
		D38UI4300001	10,8045	-300	300	4856262	5.08914E+24
17	D38U-I8	D38UI830001	11,0745	-30	300	6312841	6.9412E+24
		D38UI850001	11,0545	-50	300	6537419	7.16792E+24
		D38UI8100001	11,0045	-100	300	6465566	7.02717E+24
		D38UI8300001	10,8045	-300	300	6405012	6.71216E+24
18	D38U-II0	D38UI1030001	11,0745	-30	300	6297455	6.92428E+24
		D38UI1050001	11,0545	-50	300	6293191	6.90014E+24
		D38UI10100001	11,0045	-100	300	6193398	6.73136E+24
		D38UI10300001	10,8045	-300	300	6154525	6.44966E+24
19	PD38-27	PD38UI2730001	11,0745	-30	10	206839	2.27427E+23
		PD38UI2750001	11,0545	-50	10	207167	2.27147E+23
		PD38UI27100001	11,0045	-100	10	204532	2.22298E+23
		PD38UI27300001	10,8045	-300	10	203198	2.12942E+23
20	PD38-29	PD38UI2930001	11,0745	-30	10	206778	2.2736E+23
		PD38UI2950001	11,0545	-50	10	206994	2.26958E+23
		PD38UI29100001	11,0045	-100	10	203878	2.21587E+23
		PD38UI29300001	10,8045	-300	10	203128	2.12869E+23
21	PD38-15	PD38UI1530001	11,0745	-30	10	205896	2.2639E+23
		PD38UI1550001	11,0545	-50	10	206255	2.26147E+23
		PD38UI15100001	11,0045	-100	10	203700	2.21394E+23
		PD38UI15300001	10,8045	-300	10	202789	2.12513E+23
22	PD54-23	PD542330001	11,0745	-30	10	111966	1.23111E+23
		PD542350001	11,0545	-50	10	200029	2.19321E+23
		PD5423100001	11,0045	-100	10	197077	2.14195E+23
		PD5423300001	10,8045	-300	10	196619	2.06048E+23
		PD5423301001	11,0745	-30	10	199568	2.17229E+23
23	PD54-13	PD541330001	11,0745	-30	10	198898	2.18696E+23
		PD541350001	11,0545	-50	10	198881	2.18062E+23
		PD5413100001	11,0045	-100	10	195749	2.12752E+23
		PD5413300001	10,8045	-300	10	195171	2.0453E+23
24	PD38-10	PD381030001	11,0745	-30	10	194744	2.14128E+23
		PD381050001	11,0545	-50	10	195063	2.13876E+23
		PD3810100001	11,0045	-100	10	197494	2.14648E+23
		PD3810300001	10,8045	-300	10	197059	2.06509E+23
25	D97U-IC	D97UIC30001	11,0745	-30	100	1971889	2.16816E+24
		D97UIC50001	11,0545	-50	100	1971519	2.16166E+24
		D97UIC100001	11,0045	-100	100	1939097	2.10753E+24
		D97UIC300001	10,8045	-300	100	1932322	2.02498E+24
26	BD93fc	BD93FC30001	11,0745	-30	100	1945454	2.1391E+24
		BD93FC50001	11,0545	-50	100	1951212	2.1394E+24

Nro	Sample	File Name	E (keV)	DE (eV)	Time (s)	Io (counts)	Po
		BD93FC100001	11,0045	-100	100	1929983	2,09762E+24
		BD93FC300001	10,8045	-300	100	1926619	2,01901E+24
27	PD93-15	PD931530001	11,0745	-30	10	193576	2,12844E+23
		PD931550001	11,0545	-50	10	193641	2,12317E+23
		PD9315100001	11,0045	-100	10	190517	2,07065E+23
		PD9315300001	10,8045	-300	10	189995	1,99106E+23
28	PD93-4	PD93430001	11,0745	-30	10	191699	2,1078E+23
		PD93450001	11,0545	-50	10	192129	2,10659E+23
		PD934100001	11,0045	-100	10	18977	2,06254E+22
		PD934300001	10,8045	-300	10	189492	1,98579E+23
29	PD93-21	PD932130001	11,0745	-30	10	191167	2,10195E+23
		PD932150001	11,0545	-50	10	191279	2,09727E+23
		PD9321100001	11,0045	-100	10	188207	2,04555E+23
		PD9321300001	10,8045	-300	10	187690	1,9669E+23