

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Tarcio Pelissoni
Manfrim..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 01/02/2011.

.....
ORIENTADOR

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

***Um novo método para síntese de vidros fotônicos
baseado na sinergia entre as técnicas VAD e ALD***

Autor: **Tarcio Pelissoni Manfrim**

Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

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

***Um novo método para síntese de vidros fotônicos
baseado na sinergia entre as técnicas VAD e ALD***

Autor: Tarcio Pelissoni Manfrim

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

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

Campinas, 01 de fevereiro de 2011

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

M314n Manfrim, Tarcio Pelissoni
Um novo método para síntese de vidros fotônicos baseado na sinergia entre as técnicas VAD e ALD / Tarcio Pelissoni Manfrim. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

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

1. Sílica vitreo. 2. Dióxido de titânio. 3. Nanopartículas. 4. Sinterização. I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: A new method for synthesis of photonic glasses based on the synergy between VAD and ALD techniques

Palavras-chave em Inglês: Vitreous silica, Titanium dioxide, Nanoparticles, Sintering

Área de concentração: Materiais e processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Paulo Roberto Mei, Delson Torikai

Data da defesa: 01/02/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

***Um novo método para síntese de vidros fotônicos
baseado na sinergia entre as técnicas VAD e ALD***

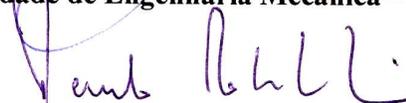
Autor: Tarcio Pelissoni Manfrim

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki

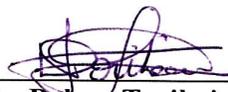
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



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



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



Prof. Dr. Delson Torikai
Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos – POLI/USP/São Paulo

Campinas, 01 de fevereiro de 2011

Dedicatória

A Deus,

aos meus pais

e a minha namorada.

Por nunca se esquecerem de mim.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos K. Suzuki pela confiança, apoio e respeito ao longo de todo este trabalho.

A minha família pelo apoio e carinho incondicional ao longo de toda minha vida.

A Luciane Pivetta, minha namorada, por sua paciência e por todo seu amor.

Aos queridos colegas de trabalho Eduardo Ono, Eric Fujiwara, Juliana S. Santos, Mirella Boery e Murilo Santos pelas valiosas discussões e amizade.

Em especial ao colega Claudio Silveira por seu excepcional apoio na parte experimental e instrumental deste trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Ítalo Mazali pela sabedoria transmitida na qual muito contribuiu para esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo S. Pizani pelas medidas de espectroscopia Raman, por sua amizade e paciência para comigo ao longo de todos estes anos (solta o porquinho!).

A técnica Rita Jacon por me ensinar e auxiliar nas medidas de fluorescência de raios-X.

A Carol, André e Denise da CPG/FEM pela eficiência no trabalho e pela dedicação.

A Flávia da FAEPEX por sua paciência.

A UNICAMP, na qual tive o privilégio e o prazer de estudar.

A CAPES, pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

*"Um pessimista vê uma dificuldade em cada oportunidade;
um otimista vê uma oportunidade em cada dificuldade."*

(Sir Winston Churchill)

Resumo

MANFRIM, Tarcio Pelissoni, *Um novo método para síntese de vidros fotônicos baseado na sinergia entre as técnicas VAD e ALD*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 65p. Dissertação (Mestrado).

Este trabalho visou estabelecer um novo método para síntese de vidros fotônicos através da sinergia das técnicas “Vapor-phase Axial Deposition” (VAD) e “Atomic Layer Deposition” (ALD), tendo como intuito obter um material completamente transparente, contendo uma distribuição uniforme do elemento dopante tanto na posição radial como axial. Na primeira etapa deste trabalho foi projetado, construído e testado um reator ALD de nível laboratorial adaptado à dopagem de preformas porosas VAD. A etapa subsequente contou com a fabricação de preformas porosas de sílica pura através da técnica VAD, dopagem com titânia via técnica ALD e consolidação em forno elétrico para obtenção do material vítreo final. Foi estudado o efeito da variação dos parâmetros dos processos VAD e ALD sobre as propriedades estruturais e ópticas do material. As propriedades estruturais foram caracterizadas através das técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X e espectroscopia Raman. As propriedades ópticas foram determinadas pela técnica de espectrofotometria de absorção óptica. Maiores uniformidades do dopante (TiO_2) foram alcançadas através das dopagens realizadas sob altas temperatura, uma vez que era possível evitar o efeito de condensação dos precursores. Além disso, preformas porosas de maior densidade média apresentaram uma maior tendência a formação de um perfil mais constante de dopagem. Para as amostras dopadas a 90°C , a taxa de dopagem estimada foi de aproximadamente 0,75 % em massa de TiO_2 /ciclo para os 4 primeiros ciclos. As amostras de SiO_2 - TiO_2 apresentaram uma transmitância óptica máxima na região do infravermelho e visível muito semelhante a da sílica pura, sofrendo um absorção abrupta próximo a faixa do ultravioleta devido a formação de átomos de titânio com valência 4+.

Palavras-chave

VAD, ALD, sílica-titânia vítrea, dopagem uniforme.

Abstract

MANFRIM, Tarcio Pelissoni, *A new method for synthesis of photonic glasses based on the synergy between VAD and ALD techniques*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 65p. Dissertação (Mestrado).

This study aimed to establish a new method for synthesis of photonic glasses through the synergy of Vapor-phase Axial Deposition (VAD) and Atomic Layer Deposition (ALD) techniques. Having the intention to obtain a completely transparent material containing a uniform distribution of dopant element both radial and axial position. In the first stage of this study it was designed, built and tested an ALD reactor of laboratory scale appropriate for doping of VAD porous preforms. The subsequent stage included the manufacture of pure silica porous preform by VAD technique, doping with titania by ALD technique and consolidation in an electric furnace to obtain the final material in glassy state. The effect of variation of parameters of VAD and ALD processes on structural and optical properties of the material was studied. The structural properties were characterized by X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The optical properties were determined using optical absorption spectroscopy. Greater uniformity of the dopant (TiO_2) have been achieved through doping carried out under high temperature, since it was possible to avoid the effect of condensation of the precursors. Furthermore, porous preforms with higher average density showed a greater tendency to form a more constant doping profile. For samples doped at 90 °C, the doping rate was approximately 0.75 wt% of TiO_2 /cycle for the first 4 ALD cycles. Samples of SiO_2 - TiO_2 showed a maximum optical transmittance in the infrared and visible very similar to that of pure silica, suffering an abrupt absorption near the UV range due to formation of titanium atoms with valence 4+.

Keywords

VAD, ALD, silica-titania glass, uniform doping.

Sumário

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	- XI -
LISTA DE TABELAS	- XIV -
NOMENCLATURAS	- XV -
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	- 1 -
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	- 3 -
CAPÍTULO 3: ESTADO DA ARTE	- 4 -
3.1 O SISTEMA VÍTREO SiO ₂ -TiO ₂	- 4 -
3.2 FABRICAÇÃO DO SISTEMA VÍTREO SiO ₂ -TiO ₂	- 6 -
3.3 TÉCNICA VAD.....	- 7 -
3.4 PREFORMA POROSAS VAD: PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DA SÍLICA PIROGÊNICA.....	- 9 -
3.5 TÉCNICA ALD: QUIMISSORÇÃO DO TiCl ₄ E MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA	- 12 -
CAPÍTULO 4: MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	- 15 -
4.1 FABRICAÇÃO DAS PREFORMAS POROSAS	- 16 -
4.2 SISTEMA ALD	- 18 -
4.2.1 Construção.....	- 18 -
4.2.2 Metodologia adotada para o processo de dopagem	- 21 -
4.3 CONSOLIDAÇÃO DAS PREFORMAS DOPADAS	- 22 -
4.4 FABRICAÇÃO DE PREFORMAS.....	- 23 -
4.4.1 Preparação de amostras.....	- 25 -
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	- 25 -
4.5.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X.....	- 25 -
4.5.2 Difração de raios-X	- 26 -
4.5.3 Espectroscopia Raman.....	- 26 -
4.5.4 Espectrofotometria de Absorção Óptica.....	- 26 -
4.5.5 Densidade média via tratamento de imagem.....	- 27 -
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES	- 28 -
5.1 ESTIMATIVA TEÓRICA PARA O TEMPO DE SATURAÇÃO DOS GRUPOS OH.....	- 28 -
5.2 EFEITOS DOS PARÂMETROS ALD	- 33 -
5.2.1 Análises Visuais das Preformas Dopadas e Consolidadas	- 33 -
5.2.2 Perfis de Dopagem.....	- 34 -
5.2.3 Estrutura Vítrea e Cristalizações.....	- 40 -
5.2.4 Propriedades Ópticas	- 44 -
5.3 EFEITOS DOS PARÂMETROS VAD	- 45 -
5.3.1 Condições física da preforma porosa: Densidade média	- 45 -
5.3.2 Perfis de dopagem.....	- 46 -
5.3.1 Tratamento térmico de fusão superficial	- 48 -

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	- 50 -
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	- 51 -
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	- 52 -
TRABALHOS PUBLICADOS (2009– 2010)	- 58 -
APÊNDICE A – OPERAÇÃO DO SISTEMA ALD	- 60 -

Lista de ilustrações

Figura 3.1: Expansão térmica (ppm) em função da temperatura para sílica dopada com titânia em diferentes concentrações (DAVIS Jr., 2003).....	- 4 -
Figura 3.2: Comparativo do índice de refração de vários elementos dopantes em função da concentração do dopante (MURATA, 1988).	- 6 -
Figura 3.3: (a) nanopartículas de óxido metálico (Micrografia de MEV) e (b) preforma porosa.-	7 -
Figura 3.4: (a) Preforma porosa e (b) preforma consolidada, após tratamento termoquímico....	- 8 -
Figura 3.5: Esquema da estrutura química da superfície da sílica (VILAR, 2007).....	- 10 -
Figura 3.6: Formas de ligação entre a água e os grupos silanóis da sílica (VILAR, 2007).	- 11 -
Figura 3.7: Eliminação de água e condensação dos grupos silanóis com o aumento da temperatura (VILAR, 2007).	- 12 -
Figura 3.8: Representação esquemática da interação entre dopante, hidrolisante e a superfície ativada.....	- 13 -
Figura 4.1: Procedimento geral do processo de fabricação e caracterização	- 15 -
Figura 4.2: Procedimento detalhado do processo de fabricação e caracterizações associadas. -	16 -
Figura 4.3: Câmara de deposição VAD piloto industrial.	- 17 -
Figura 4.4: (a) Representação esquemática do processo de deposição VAD. (b) Disposição dos gases no maçarico VAD.	- 18 -
Figura 4.5: Fotografia do sistema ALD desenvolvido e utilizado ao longo deste trabalho.	- 19 -
Figura 4.6: Desenho esquemático do sistema ALD desenvolvido e utilizado ao longo deste trabalho.	- 20 -
Figura 4.7: Desenho esquemático do Controle de Admissão e Exaustão.	- 21 -
Figura 4.8: Fluxograma da metodologia adotada no processo de dopagem ALD.	- 22 -
Figura 4.9: Esquema da etapa de consolidação da preforma.....	- 23 -
Figura 4.10: Equação para estimativa da concentração média de TiO ₂ nas amostras.....	- 26 -
Figura 5.1: Estimativa do tempo mínimo de TiCl ₄ para saturação dos grupos OH em função dos parâmetros (a) massa do soot, (b) concentração superficial de OH, (c)vazão mássica de TiCl ₄ e (d) raio da nanopartícula.....	- 32 -

Figura 5.2: Imagens das preformas porosa dopadas sob (a) temperatura ambiente e (d) 90°C. Imagens das preformas consolidadas dopadas com 1 ciclo ALD sob (b-b1) temperatura ambiente e (e-e1) 90°C. E dopadas com 4 ciclos ALD sob (c-c1) temperatura ambiente e (f-f1) 90°C. .-	34 -
Figura 5.3: Perfil de dopagem de preformas submetidas a 1 ciclo ALD durante 30 min. a temperatura ambiente e a 90 °C.....	35 -
Figura 5.4: Perfil de dopagem de preformas submetidas a 1 ciclo ALD a 90 °C durante 30 e 120 min.	36 -
Figura 5.5: Perfil radial de dopagem de amostras submetidas a 4 ciclos ALD a temperatura ambiente e a 90°C.....	37 -
Figura 5.6: (a) Representação esquemática da forma de análise do perfil radial, e (b) perfis radiais de dopagem medidos perpendicularmente.	38 -
Figura 5.7: (a) Representação esquemática da posição das amostras analisadas na preforma porosa, e (b) perfis radiais de dopagem medidos ao longo do eixo axial da preforma.	39 -
Figura 5.8: Gráfico da concentração de TiO ₂ em função do número de ciclos ALD para amostras dopada a temperatura ambiente e a 90°C.	40 -
Figura 5.9: Fotografia das amostras dopadas com 4 ciclos ALD sob (a) temperatura ambiente e (b) 90°C.	40 -
Figura 5.10: Difratoograma de raios-X da amostra dopada com 4 ciclos ALD sob temperatura ambiente.	41 -
Figura 5.11: Espectros Raman da amostra dopada com 4 ciclos ALD sob temperatura ambiente. .-	42 -
Figura 5.12: Modelo proposto para a formação do estado vítreo e segregação de fase para em vidros fabricados através da sinergia das técnicas VAD e ALD.....	43 -
Figura 5.13: Espectros Raman da amostra dopada com 4 ciclos ALD sob 90°C.	44 -
Figura 5.14: (a) Espectro de transmitância para amostras de sílica e sílica-titânia contendo 0,5% e 4 % em massa de TiO ₂ . Em (b) o detalhe da região na qual há absorção total da luz para as amostras de sílica-titânia.	45 -
Figura 5.15: Densidade média e temperatura na base da preforma porosa em função da razão H ₂ /O ₂	46 -
Figura 5.16: Perfil de dopagem das amostras de preformas porosas fabricadas sob diferentes razões H ₂ /O ₂ . Para a amostra com razão H ₂ /O ₂ =0,83, temos ilustrado o perfil antes e depois do tratamento térmico de fusão superficial.....	47 -
Figura 5.17: Concentração média de TiO ₂ e desvio padrão em função da razão H ₂ /O ₂	48 -

Figura 5.18: (a) Fotografia e (b) difratograma de raios-X da amostra de densidade $0,06 \text{ g/cm}^3$ antes do tratamento térmico de fusão superficial. - 48 -

Figura 5.19: (a) Fotografia e (b) difratograma de raios-X da amostra de densidade $0,06 \text{ g/cm}^3$ após o tratamento térmico de fusão superficial. - 49 -

Lista de tabelas

Tabela 4.1: Condições de deposição e dopagem das preformas porosas.	- 24 -
Tabela 5.1: Valores estimados para o cálculo do tempo de saturação e da quantidade em massa de TiO ₂	- 31 -

Nomenclaturas

Siglas

ALD: Deposição em camada atômica (“Atomic Layer Deposition”);

CCD: Dispositivo de carga acoplada (“Charge-Coupled Device”);

CTE: Coeficiente de expansão térmica (“Coefficient of Thermal Expansion”);

CVD: Deposição química em fase vapor (“Chemical Vapor Deposition”);

DRX: Difração de raios-X;

EUVL: Litografia no ultravioleta extremo (“Extreme UltraViolet Lithography”);

FRX: Espectrometria de fluorescência de raios-X;

IR: Infravermelho (“Infrared”);

MEV: Microscopia eletrônica de varredura;

MFC: Controlador de fluxo de massa (“Mass Flow Control”);

PID: Proporcional integral derivativo;

PTFE: Politetrafluoretileno (Teflon);

PVC: Policloreto de vinila (“Polyvinyl chloride”);

SCCM: Medida de fluxo de massa em 20 °C e 1 atm (“Standard Cubic Centimeters per Minute”);

UV: Ultravioleta;

UV-VIS-NIR: Ultravioleta – Visível - Infravermelho próximo (“Ultraviolet – Visible – Near infrared”)

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

Letras Latinas

%m_{TiCl₄}: Percentual em massa de TiCl₄ contida na preforma dopada;

%m_{TiO₂}: Percentual em massa de TiO₂ contida na preforma dopada;

A_n: Área da coroa entre r_n e r_{n+1};

A_{superfície}: Área superficial de uma nanopartícula;

A_T: Área total da amostra (secção transversal);

C_{OH}: Concentração superficial de grupos OH;

C_m: Concentração média do dopante;

C_n: Concentração de dopante na coroa entre r_n e r_{n+1};

D: Distância entre o alvo e o maçarico VAD;

k_{bi}: Coeficiente de ajuste para ligações bi-funcionais (entre 0 e 1);

k_{mono}: Coeficiente de ajuste para ligações mono-funcionais (entre 0 e 1);

m_{poro}: Massa de um poro da preforma porosa;

m_{np}: Massa de uma nanopartícula;

m_{soot}: Massa total de uma preforma porosa, exceto a massa do alvo;

m_{TiCl₄}: Massa de TiCl₄ contida na preforma dopada;

m_{TiO₂}: Massa de TiO₂ contida na preforma dopada;

M_{TiCl₄}: Massa molar do TiCl₄;

M_{TiO₂}: Massa molar do TiO₂;

n_A: Constante de Avogadro;

n_D: Índice de refração;

N_{np}: Número total de nanopartículas;

N_{poros}: Número total de poros;

Q_{OH}: Número de grupos OH;

r_n: Raio da amostras na posição n;

r_{n+1}: Raio da amostras na posição n+1;

r_{np} : Raio da nanopartícula;

R : Raio total da amostra;

t_0 : Tempo para a saturação do ambiente interno da câmara de dopagem com vapor de $TiCl_4$;

t_e : Tempo para a efusão do vapor de $TiCl_4$ pelo corpo poroso;

t_c : Tempo da cinética de reação entre os vapor de $TiCl_4$ e os grupos hidroxilas;

t_v : Tempo para a quantidade em espécie de $TiCl_4$ seja suficiente para saturar todos os grupos hidroxilas;

T : Tempo total para saturação dos grupos hidroxilas;

V_{np} : Volume de uma nanopartícula.

Letras Gregas

ρ_{np} : Densidade de uma nanopartícula;

$\rho_{sílica}$: Densidade da sílica;

ω : Velocidade de rotação da preforma porosa durante a deposição;

θ : Ângulo de deposição;

Δ : Energia.

$\Delta L/L$: Razão entre a variação do comprimento e o comprimento total;

ϑ_{TiCl_4} : Vazão mássica de $TiCl_4$.

Ω_{OH} : Número total de grupos OH em uma preforma porosa;

Ω_{TiCl_4} : Número total de moléculas de $TiCl_4$ impregnada em uma preforma porosa.

Capítulo 1: Introdução

A distribuição uniforme do elemento dopante em vidros a base de sílica é uma necessidade crescente para aplicações fotônicas de vanguarda como, por exemplo, microlitografia óptica para fabricação de microchips (HIRANO, 2009; SHIBUYA, 1997), fibras ópticas especiais (ONO**, 2008), entre outras.

Em particular, o vidro de sílica-titânia ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) tem recebido destaque por uma série de propriedades únicas, como ultra-baixo coeficiente de expansão térmica (ARAKAWA, 2006; DAVIS Jr., 2003) e alto índice de refração (SHELBY, 2009; SCHULTZ, 1976), tornando o desenvolvimento deste material fundamental para necessidades especiais na área da fotônica, por exemplo substratos para espelhos EUVL (“Extreme UltraViolet Lithography”) (KUSHIBIKI, 2008). Em sistema litográfico EUVL a radiação produzida por plasma é incidida sobre uma máscara e refletida sobre os espelhos da caixa de projeção. A imagem é então projetada sobre um “wafer” semiconductor por um sistema de projeção óptico (conjunto de espelhos). Estes espelhos sofrem um forte aquecimento com a incidência da radiação, deste modo, é imprescindível que estes componentes apresentem uma alta estabilidade das propriedades ópticas e estruturais, principalmente relacionada à expansão térmica, afim de garantir extrema precisão sem haver distorções da imagem que será impressa no semiconductor (PARKER, 1999). A distribuição não-uniforme do elemento dopante (TiO_2) ao longo de sua extensão radial e longitudinal pode causar variações severas de suas propriedades quando o mesmo é submetido a condições reais de trabalho, gerando, deste modo, descontrole e não confiabilidade no material (RAJALA, 2007; KUSHIBIKI, 2006).

Atualmente, vidros especiais são fabricados por métodos de deposição química em fase vapor, como por exemplo, o método VAD (“Vapor-phase Axial Deposition”) (SANTOS, 2010; SEKIYA, 2000). Este método foi originalmente desenvolvido para a fabricação de preformas para fibras ópticas, permitindo a síntese de vidros de sílica dopada com altíssima transparência e pureza (IZAWA, 2000), além de possibilitar um controle preciso da geometria da preforma (FUJIWARA 2008, IZAWA 1987). No entanto, de acordo com Izawa (1987) a formação do perfil de dopagem através deste método é dependente de uma série de fatores como: temperatura

da superfície de deposição, homogeneidade da mistura dos vapores precursores, distribuição espacial do precursor dopante na chama, etc. Assim, experimentalmente, nota-se que o método VAD apresenta uma alta viabilidade e facilidade na fabricação de preformas com perfil radial de dopagem de formato parabólico (SANTOS*, 2006). No entanto, a fabricação de preformas com perfil constante é alcançada somente sob rigorosas condições de deposição, fazendo com que esta técnica não seja adequada para esse fim.

Neste contexto, Rajala (2007) propôs o uso da técnica “Atomic Layer Deposition” (ALD) como um método auxiliar na dopagem de corpos porosos sintetizados através de rotas de deposição química visando obter um material com o perfil de dopagem constante. Neste método, os grupos reativos (grupos hidroxilas) contidos na superfície das nanopartículas de sílica seriam utilizados como elementos de ligação. Em um primeiro estágio, estes grupos, seriam submetidos a uma reação de auto-terminação com o precursor dopante, levando à formação de uma primeira camada atômica sobre superfície das nanopartículas. Posteriormente, o contato com um reagente hidrolisante causaria a reformação e reativação dos grupos hidroxilas sobre essa superfície (GEORGE, 2010). No caso específico da fabricação de vidros de sílica-titânia, o primeiro e segundo reagente poderiam ser o tetracloreto de titânio (TiCl_4) e água (H_2O), respectivamente (RAJALA, 2007). Tais reagentes seriam basicamente combinados da seguinte forma: inicialmente, nanopartículas de sílica, sem modificação superficial, seriam colocadas em contato com o vapor de TiCl_4 favorecendo a ligação entre os átomos de titânio e os átomos de oxigênio pertencentes aos grupos hidroxilas, nesta primeira etapa há a formação da primeira camada atômica sob a superfície da nanopartícula. Posteriormente, a admissão do vapor de H_2O leva à remoção dos átomos de cloro ligados a estrutura do dopante, na qual são eliminados na forma de $\text{HCl}_{(g)}$, e conseqüentemente, há a reformação dos grupos hidroxilas sobre a superfície da primeira camada atômica de titânio (PAPIRER, 2007; PUURUNEN, 2005). Deste modo, a repetição cíclica destas reações pode ser realizada até que a quantidade desejada de dopante seja alcançada.

Pouco se sabe da literatura sobre a fabricação de materiais vítreos utilizando a técnica ALD como um método de dopagem para corpos porosos de grande volume, sendo restrito a alguns trabalhos publicados em anais de congressos (NORIN, 2007). Nenhum trabalho científico discutindo a união das técnicas ALD e VAD foi encontrado.

Capítulo 2: Objetivos

Neste cenário, o presente trabalho propõe a implementação de um novo método para a fabricação de vidros fotônicos através da sinergia das técnicas VAD e ALD. Este projeto de mestrado foi dividido em três frentes.

A primeira relacionada à instrumentação científica, na qual tivemos como objetivo projetar, construir e testar uma câmara ALD de nível laboratorial. Além disso, realizamos o desenvolvimento e aprimoramento da metodologia para o procedimento de dopagem.

A segunda frente baseou-se na fabricação das amostras vítreas de sílica-titânia através de três etapas: síntese da preforma porosa VAD, dopagem ALD e consolidação.

E a terceira frente contou com a caracterização das propriedades químicas, estruturais e ópticas do material obtido, utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e Espectrofotometria de Absorção Óptica.

Capítulo 3: Estado da arte

3.1 O sistema vítreo $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

O vidro binário de sílica-titânia é um dos mais importantes sistemas vítreos para aplicações na indústria fotônica, devido as suas excepcionais propriedades de ultra-baixo coeficiente de expansão térmica (CTE) e elevado índice de refração. Estas propriedades podem ser facilmente controladas através da quantidade e da distribuição de TiO_2 no material (DAVIS Jr., 2003; SANDSTROM, 1980).

Devido ao seu ultra-baixo CTE, o sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ é utilizado na confecção de componentes ópticos (lentes, micro-lentes e espelhos) por resistir a grandes variações de temperatura apresentando elevada estabilidade dimensional (KUSHIBIKI, 2008; ZHU, 1996). De acordo com a Figura 3.1, podemos observar a relação entre a quantidade de TiO_2 e a expansão térmica. Para faixa de temperatura entre 0 a 400 °C e concentração de 7,5 % em massa de TiO_2 , o material apresenta valores de expansão térmica muito próximos de zero (DAVIS Jr., 2003).

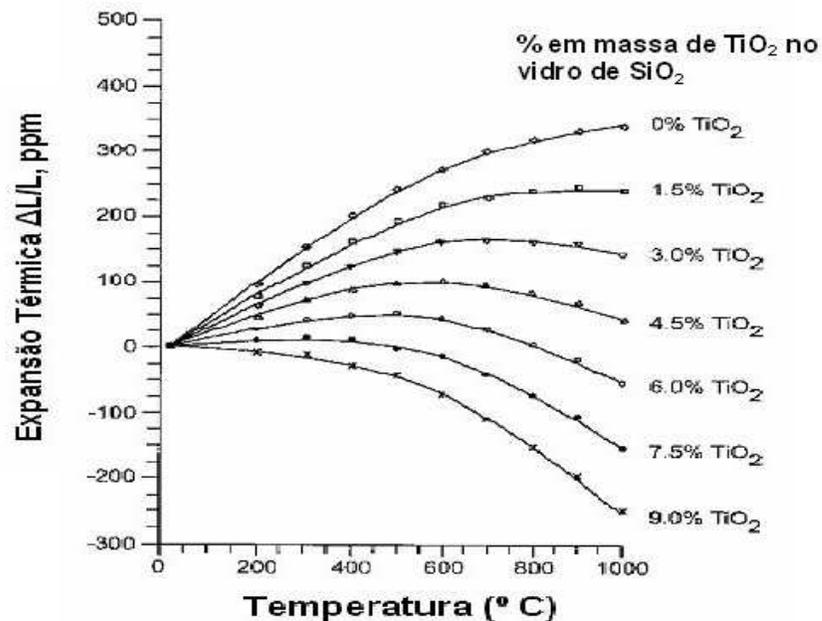


Figura 3.1: Expansão térmica (ppm) em função da temperatura para sílica dopada com titânia em diferentes concentrações (DAVIS Jr., 2003).

Em sistemas litográficos (EUVL), vidros de sílica-titânia contendo aproximadamente de 6 a 8 % em massa de TiO_2 são utilizados como componentes ópticos por também apresentarem expansão térmica próxima à zero na faixa de -50 a +100 °C (HDRINA, 2004). Outro exemplo de aplicação dos vidros de sílica-titânia é o espelho utilizado no telescópio Hubble . Este telescópio contém um espelho primário com diâmetro de 2,4 m, responsável pela nitidez das imagens e, portanto, não podem sofrer alterações estruturais em função das variações térmicas (NIED, 1993).

Não obstante, devido ao elevado índice de refração deste material, o mesmo apresenta importantes aplicações na indústria de componentes ópticos tais como guia óptico de ondas planares (LUKOWIAK, 2005), fibras ópticas (ONO*, 2008), filtros ópticos (ASGHAR, 2009), etc. Além disso, quando elementos de terras raras são incluídos nesta composição, torna-se possível a sua aplicação em lasers e amplificadores (D’ORAZIO, 2003). Uma interessante aplicação deste material é na área de óptico-eletrônica como fibra óptica sensora (núcleo $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) (SUZUKI, 2007; GUSKEN, 2007). Em especial, na fabricação de fibras ópticas, o principal elemento dopante utilizado para aumentar o índice de refração em relação à sílica é a germânia (GeO_2). Contudo, para que este material atinja elevados índices de refração, torna-se necessário acrescentar altas concentrações de GeO_2 , o que gera tensão residual no material, tornando impossível a sua utilização. Deste modo, conforme pode ser observado na Figura 3.2, para que seja alcançado um mesmo índice refração é necessária uma concentração de TiO_2 muito inferior a de GeO_2 , tornando deste modo, a titânia um elemento dopante adequado para a fabricação de componentes e dispositivos ópticos com alto índice de refração (MURATA, 1988).

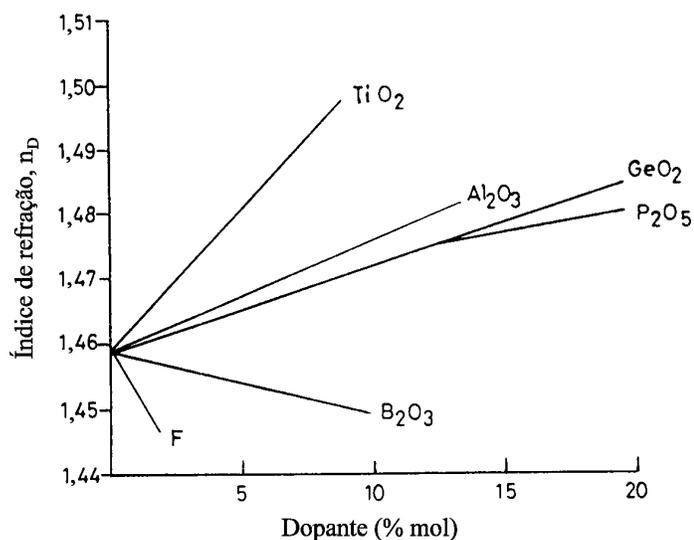


Figura 3.2: Comparativo do índice de refração de vários elementos dopantes em função da concentração do dopante (MURATA, 1988).

3.2 Fabricação do sistema vítreo $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Vidros de sílica-titânia podem ser fabricados pelo método convencional de fusão, no entanto, a temperatura necessária para o processamento deste material é muito elevada, da ordem de 1700 °C. Além disso, a separação de fases e devitrificação podem ocorrer facilmente durante o resfriamento do fundido (DENG, 1988).

Neste sentido, os métodos baseado em deposição química em fase vapor são mais comumente empregados, pois, além de sintetizarem vidros de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com uma elevada estabilidade frente à devitrificação (BIHUNIAK, 1981), também produzem materiais com uma altíssima pureza. A Corning Inc., por exemplo, utiliza há mais de 20 anos a técnica CVD (Chemical Vapor Deposition) para a fabricação de vidros de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. No entanto, a taxa de deposição deste método é relativamente baixa (CLASEN, 2004; MINEHAN, 1989).

Ainda entre os métodos de deposição química pode-se destacar a técnica VAD, a qual possui uma alta taxa de deposição, um preciso controle sobre a formação da nanoestrutura e uma excelente flexibilidade quanto às dimensões do material a ser produzido, permitindo a produção de materiais de grande volume (SEKIYA, 2001; IZAWA, 1987).

3.3 Técnica VAD

A técnica VAD foi desenvolvida em 1977 na “Nippon Telegraph and Telephone Corporation – NTT”, Laboratório de Ibaraki Electrical Communication, por Izawa e colaboradores, para a fabricação de preformas para fibras ópticas (IZAWA, 2000). Contudo, esta técnica vem despertando o interesse de diversos fabricantes de sistemas ópticos em geral devido a sua excelência e versatilidade na fabricação de materiais a base de sílica. O método VAD consiste basicamente de 2 etapas, deposição e consolidação.

Na etapa de deposição, nanopartículas de óxido metálico (Figura 3.3(a)) são sintetizados em altas temperaturas por reações de hidrólise e oxidação de precursores clorídricos em uma chama de H_2 e O_2 . Estas nanopartículas são depositadas axialmente sobre um substrato em rotação que se desloca verticalmente na mesma velocidade de deposição, formando um corpo altamente poroso chamado preforma porosa (Figura 3.3(b)).

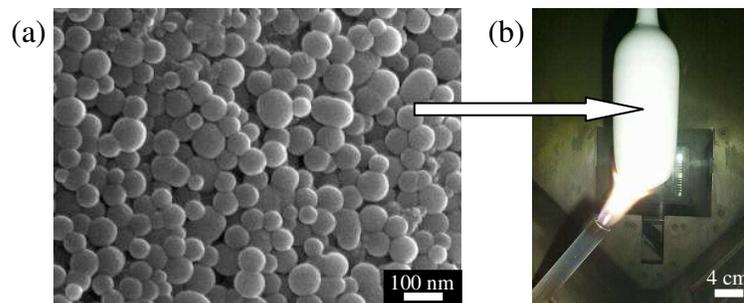


Figura 3.3: (a) nanopartículas de óxido metálico (Micrografia de MEV) e (b) preforma porosa.

Deste modo, após a deposição da preforma porosa, a mesma é submetida a um processo termoquímico chamado consolidação, na qual ocorre a transformação de uma preforma porosa (Figura 3.4(a)) em uma preforma transparente e totalmente livre de bolhas (Figura 3.4(b)).

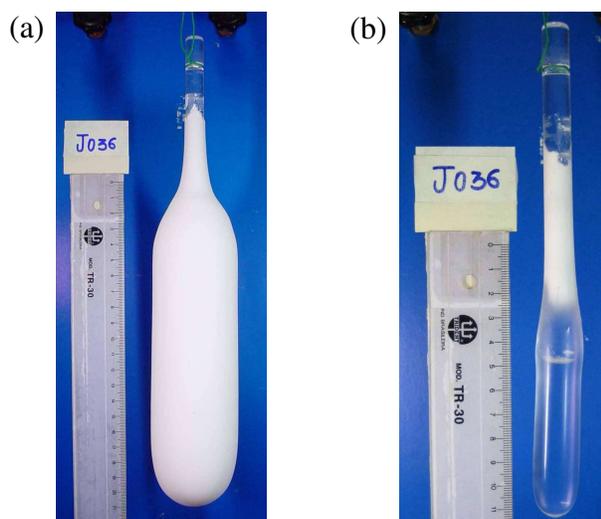


Figura 3.4: (a) Preforma porosa e (b) preforma consolidada, após tratamento termoquímico.

A consolidação de uma preforma porosa de baixa densidade compreende dois processos (SCHERER, 1977): i) processo de densificação do corpo poroso, onde ocorre a transição do estado de poros abertos para o estado de poros fechados; e ii) processo de colapsamento dos poros fechados. Geralmente, as hipóteses que tentam explicar os mecanismos do processo de consolidação são para condições isotérmicas com a necessidade de conhecimento prévio de propriedades como a densidade e viscosidade para a temperatura em consideração. Para a densificação, considera-se que a energia dissipada no fluxo viscoso é igual ao ganho de energia pela diminuição da área superficial (SCHERER, 1977; FRENKEL, 1945), e que o comportamento dos poros fechados depende do balanço entre a taxa de infiltração do gás para o vidro circunvizinho e a taxa de expansão do poro durante o aumento de temperatura, sendo que o aumento ou a redução de dimensão do poro fechado depende da efusão do gás através da estrutura da matriz vítrea (COBLE, 1961).

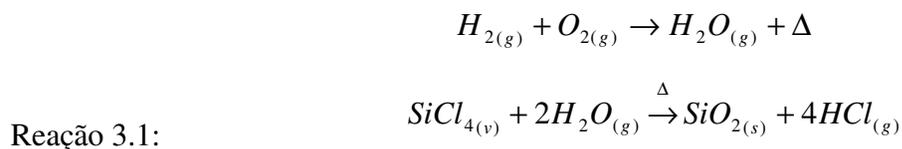
A técnica VAD pode ser facilmente utilizada para a fabricação de vidros do sistema SiO_2 - TiO_2 , partindo das reações de hidrólise e oxidação dos haletos, SiCl_4 e TiCl_4 , por exemplo. Estudos prévios realizados pelo Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos (LIQC) mostraram que através deste método é possível fabricar vidros transparentes com até 10 % em massa de TiO_2 (NUNES, 2008). No entanto, os vidros dopados fabricados através da técnica VAD possuem uma tendência a apresentar perfis de dopagem com um formato parabólico (ONO*, 2008; NUNES, 2008). De acordo com Izawa (1987), a formação preferencial deste tipo

de perfil ocorre devido série de fatores como: temperatura da superfície de deposição, homogeneidade da mistura dos vapores precursores, distribuição espacial do precursor dopante na chama, etc. Deste modo, a fabricação de preformas com um perfil constante de dopagem somente pode ser alcançada através da técnica VAD sob rigorosas condições de deposição, fazendo com que esta técnica não seja adequada para esse fim.

Neste contexto, Rajala (2007) propôs o uso da técnica “Atomic Layer Deposition” (ALD) como uma rota alternativa para a dopagem de corpos porosos sintetizados através de rotas de deposição química, visando obter por fim, um material com um perfil constante de dopagem. No entanto, não há artigos científicos que reportam a sinergia entre as técnicas VAD e ALD, deste modo, os sub-capítulos seguintes irão abordar de forma teórica como esta união poderia ser possível.

3.4 Preforma porosas VAD: propriedades superficiais da sílica pirogênica

Como foi descrito anteriormente, o método VAD utiliza a rota de hidrólise e oxidação de haletos metálicos em chama de H₂-O₂ para a fabricação de óxidos metálicos nanoparticulados. No caso específico da fabricação de sílica amorfa (sílica pirogênica), a rota de hidrólise e oxidação são descritas conforme as Reação 3.1 e Reação 3.2, respectivamente (SANADA, 1995).



Este processo causa uma rápida reação química, formando como um dos produtos finais o SiO₂ nanoparticulado. Esse material é comumente conhecido como Cabosil® nos EUA (marca registrada da Godfrey L. Cabot, Co), e Aerosil® na Europa (marca registrada da Degussa – Alemanha) (PAPIRER, 2000).

A sílica pirogênica nanoestruturada apresenta-se em unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente, possuindo grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e uma vasta população de grupos silanóis (Si-OH) cobrindo toda a sua superfície (PAPIRER, 2000). Conforme ilustrado na Figura 3.5, as hidroxilas dos grupos silanóis podem ser do tipo isolada (um átomo de silício ligado a apenas um grupo hidroxila), geminal (um único átomo de silício ligado a dois grupos hidroxilas) ou vicinal (dois átomos de silício ligados a dois grupos hidroxilas) (JAL, 2004).

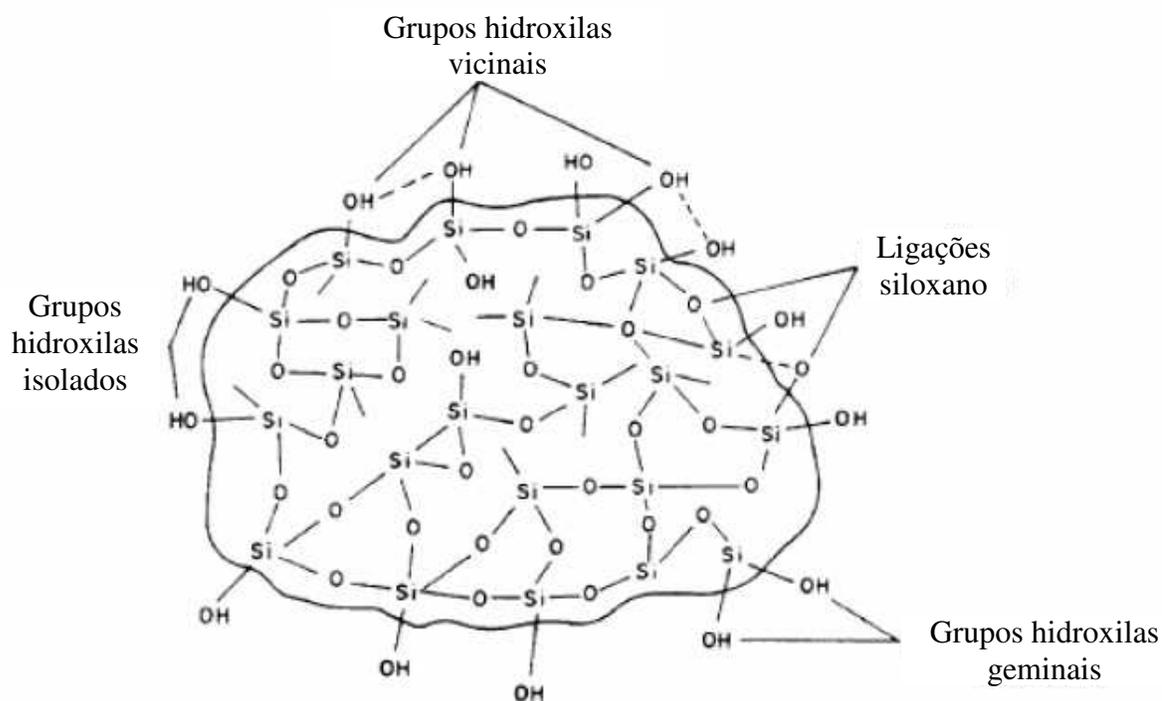


Figura 3.5: Esquema da estrutura química da superfície da sílica (VILAR, 2007).

Os grupos silanóis apresentam um comportamento de ácido de Brønsted (AIROLDI, 2000) e são responsáveis pela reatividade superficial da sílica, os quais podem ser utilizados como trocadores iônicos, possibilitando a modificação química de sua superfície (PRADO, 2005; PUURUNEN, 2005).

Desde a descoberta dos grupos silanóis na superfície da sílica em 1936 por Kiselev (1936), estudos baseados em cálculos teóricos e métodos físicos e químicos foram conduzidos visando obter o número de grupos silanóis presentes nesta superfície. Comumente é aceitável que o

número de grupos OH sobre a superfície da sílica esteja entre 4 e 5 OH/nm² (CHUANG 1997; ILER, 1979). O valor de 5,0 OH/nm² é considerado uma constante físico-química da sílica (ZHURAVLEV, 1987), independente da origem ou das diferentes características estruturais, tais como área superficial, tipos de poros, tamanhos de poros, empacotamento das partículas e estrutura do esqueleto SiO₂ da sílica analisada. No entanto, a densidade de grupos silanóis varia de lugar para lugar na superfície da sílica e também em função da temperatura de tratamento térmico (JAL, 2004).

Devido à elevada reatividade dos grupos silanóis, estes quando expostos ao ambiente tendem a adsorver rapidamente a água e algumas impurezas contidas nele, conforme ilustra de forma esquemática a Figura 3.6. Assim, para a eliminação destes adsorvidos é feita a chamada ativação dos silanóis, que consiste basicamente no aquecimento do material. Em alguns casos, simultaneamente pode ser feito um bombeio a vácuo (PAPIRER, 2000).

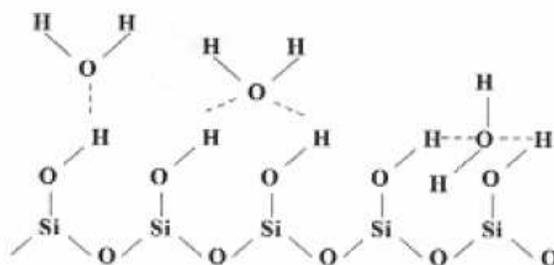


Figura 3.6: Formas de ligação entre a água e os grupos silanóis da sílica (VILAR, 2007).

A água adsorvida através de pontes de hidrogênio pode ser removida por aquecimento no intervalo de 100 a 150 °C, conseguindo, desta forma, a ativação da superfície sem afetar a quantidade de grupos silanóis (WADELL, 1981). De acordo com Bolis (1991), a ativação da sílica a 150 °C sob vácuo de 10⁻² Torr, por um período de 10 horas, causa uma eliminação muito efetiva da água adsorvida na superfície da sílica. Contudo, o aquecimento entre 200 e 400 °C leva à condensação principalmente de grupos silanóis vicinais e geminais na qual há a liberação de H₂O, conforme ilustrado na Figura 3.7. Para temperaturas acima de 400 °C temos a remoção de quase metade dos grupos silanóis, sendo que a 800 °C apenas os grupos silanóis isolados permanecem na superfície da sílica. (LOCHMULLER, 1988, ILER, 1979).

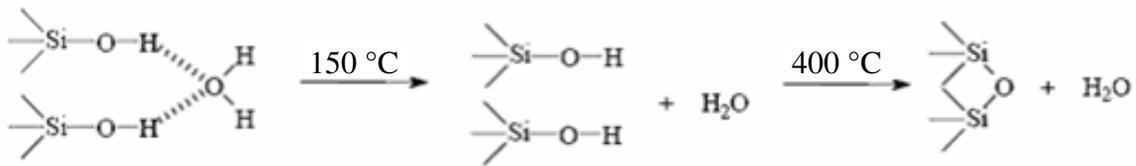


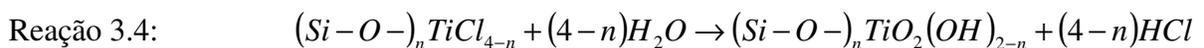
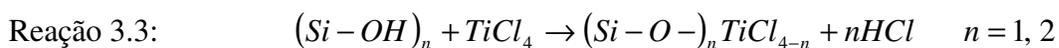
Figura 3.7: Eliminação de água e condensação dos grupos silanóis com o aumento da temperatura (VILAR, 2007).

Um possível procedimento utilizado para aumentar a concentração dos grupos silanóis na superfície da sílica é a chamada ativação ácida. Neste processo ocorre a conversão de grupos siloxanos em silanóis. A ativação ácida é geralmente feita com ácido nítrico (HNO_3) e precede a ativação térmica dos grupos (CHAIMBERG, 1990; KAI, 2006).

3.5 Técnica ALD: quimissorção do TiCl_4 e modificação da superfície da sílica

A técnica ALD é geralmente aplicada em áreas onde a fabricação de filmes finos requer extrema precisão de espessura (níveis atômicos) e conformação estrutural. O crescimento controlado é alcançado através da repetição em série de reações de auto-terminação entre o vapor precursor e o substrato de crescimento (GEORGE, 2010). De longe, a aplicação mais comum é o crescimento de filmes de óxidos metálicos, que ocorre através da adição cíclica do vapor do haleto metálico (precursor) e do vapor de água (hidrolisante) (PUURUNEN, 2005). Metais clorídricos são comumente utilizados como precursores, pois são altamente voláteis, termicamente estáveis e reagem rapidamente com superfícies ativadas (GU, 2005; LU, 2009).

Uma estrutura amplamente estudada através da técnica ALD é o crescimento de camadas atômicas de TiO_2 sob a superfície de sílica (pirogênica, gel, etc.) utilizando a adição sequencial de vapores de TiCl_4 e H_2O . O crescimento de TiO_2 sob a sílica é geralmente descrita através da seguinte sequência de reações (GU, 2005):



Sendo que para $n=1$ temos uma interação mono-funcional e para $n=2$ uma interação bi-funcional.

Na primeira etapa, Reação 3.3, o vapor de $TiCl_4$ reage com os grupos hidroxilas da superfície da sílica formando espécies do tipo $TiCl_x$ ($x=2, 3$), através da ligação Si-O-Ti, tendo $HCl_{(g)}$ como subproduto da reação. Na segunda etapa, Reação 3.4, a adição de vapor de água resulta na hidrolisação das espécies $TiCl_x$ em $Ti(OH)_x$. Repetindo o ciclo de impregnação com $TiCl_4$ e hidrolisação temos a propagação/formação de diversas camadas de TiO_2 (GU, 2005). Ambas as etapas estão ilustradas de forma esquemática na Figura 3.8, onde a região hachurada representa o chamado “monolayer” de titânia.

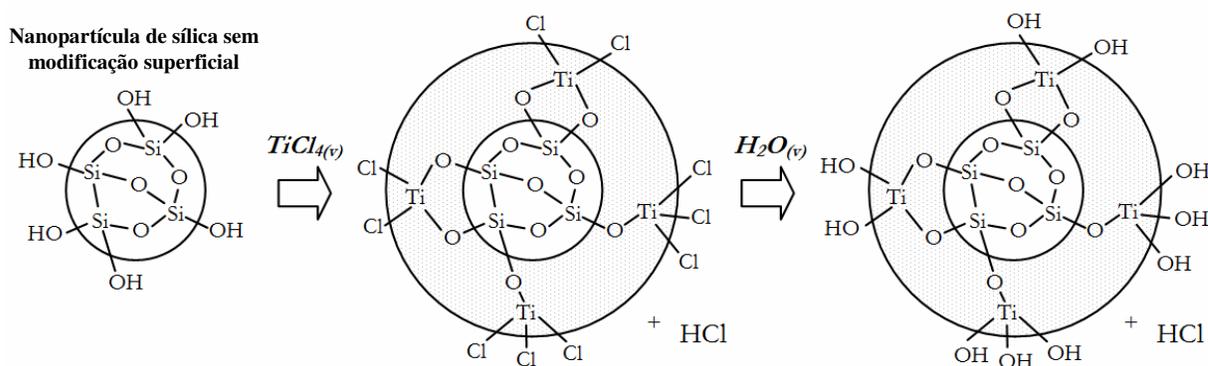
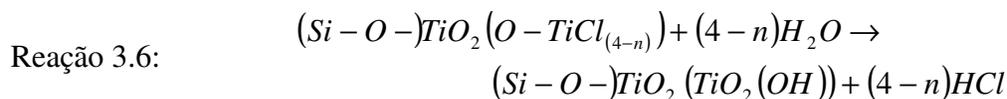
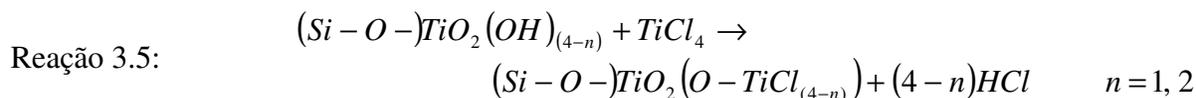


Figura 3.8: Representação esquemática da interação entre dopante, hidrolisante e a superfície ativada.

Deve-se notar que o primeiro ciclo de reação ocorre ainda em sílica descoberta, enquanto que no segundo ciclo, a reação ocorre no topo (superfície) da camada subjacente de TiO_2 . Assim para o ciclo 2 e superiores, as reações podem ser descritas da seguinte forma (GU, 2005):



Numerosos estudos têm sido conduzidos utilizando o sistema $TiCl_4/H_2O$ através de reações seqüenciais com a superfície de sílica, sendo que estes estudos geralmente concordam

que o mecanismo de crescimento do TiO_2 é mais complicado do que simplesmente as reações propostas acima. Por exemplo, estudos baseados em espectroscopia de infravermelho têm mostrado que o TiCl_4 pode reagir mono-funcionalmente ou bi-funcionalmente com os grupos silanóis, sendo que o número relativo entre as espécies adsorvidas de cada forma é uma função da temperatura de reação (BLITZ, 1992). Foi constatado que o aumento da temperatura de reação favorece a formação (ligação) de espécies de forma mono-funcional, já o trabalho em temperaturas mais baixas favorece a formação de espécies ligadas de forma bi-funcional. Além disso, Hair e Hertl (HAIR, 1973) demonstraram que a adição de vapor de água leva ao reaparecimento de grupos isolados Si-OH, embora em menor quantidade. Assim, os grupamentos OH isolados reaparecidos podem reagir com TiCl_4 em um próximo ciclo de acordo com a Reação 3.5 ou com ambos os grupos (TiOH e SiOH), conforme a Reação 3.7.

Capítulo 4: Materiais, métodos e procedimentos experimentais

Neste trabalho, os resultados sobre a dopagem de preformas porosas VAD através da técnica ALD foram obtidos de forma concomitante à montagem e ao aprimoramento do sistema experimental ALD, no entanto, para que haja uma melhor organização e compreensão desta dissertação adotaremos as seguintes divisões: assuntos relacionados à instrumentação científica, metodologia ALD, e fabricação serão abordados especificamente neste capítulo, enquanto que estudos relacionados à caracterização do material serão abordados no capítulo seguinte.

De uma maneira geral, a fabricação e caracterização das amostras foram conduzidas conforme o fluxograma da Figura 4.1.

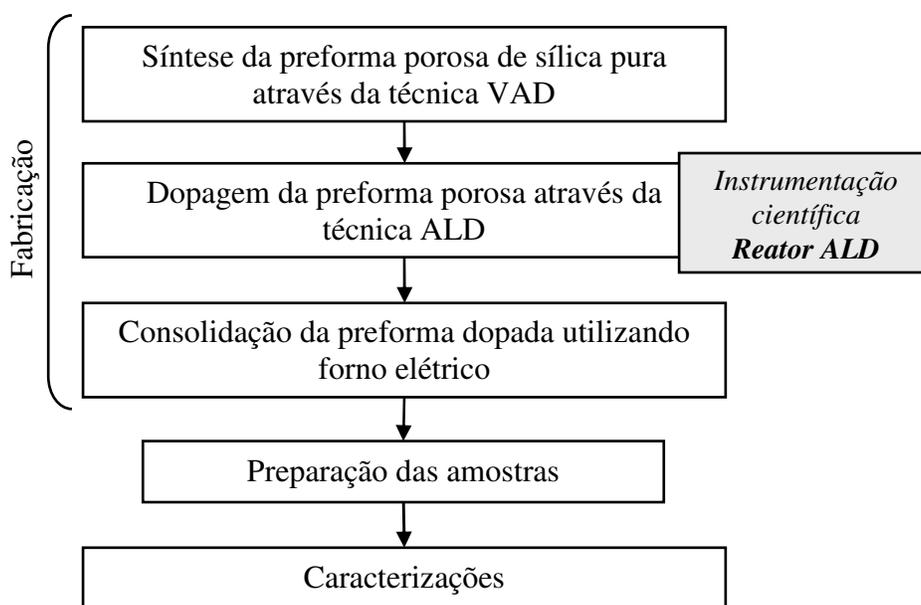


Figura 4.1: Procedimento geral do processo de fabricação e caracterização

No fluxograma da Figura 4.2 tem ilustrado de maneira mais detalhada as variáveis de processo estudadas. Para a deposição VAD sintetizamos uma série de preformas porosas sob uma condição padrão (conforme seção 4.4) e outra série variando a razão H_2-O_2 . Para a dopagem ALD realizamos a dopagem de preformas porosas através de uma condição padrão (conforme seção 4.4) e também variando o número de ciclos ALD, temperatura da câmara de dopagem e o tempo de fluxo de $TiCl_4$. Todas as preformas foram consolidadas sob uma condição padrão (conforme

seção 4.3). Em especial, uma amostra foi submetida a um segundo tratamento térmico utilizando uma chama pré-mistura de H₂. Além disso, na Figura 4.2 temos descrito as caracterizações aplicadas em cada etapa.

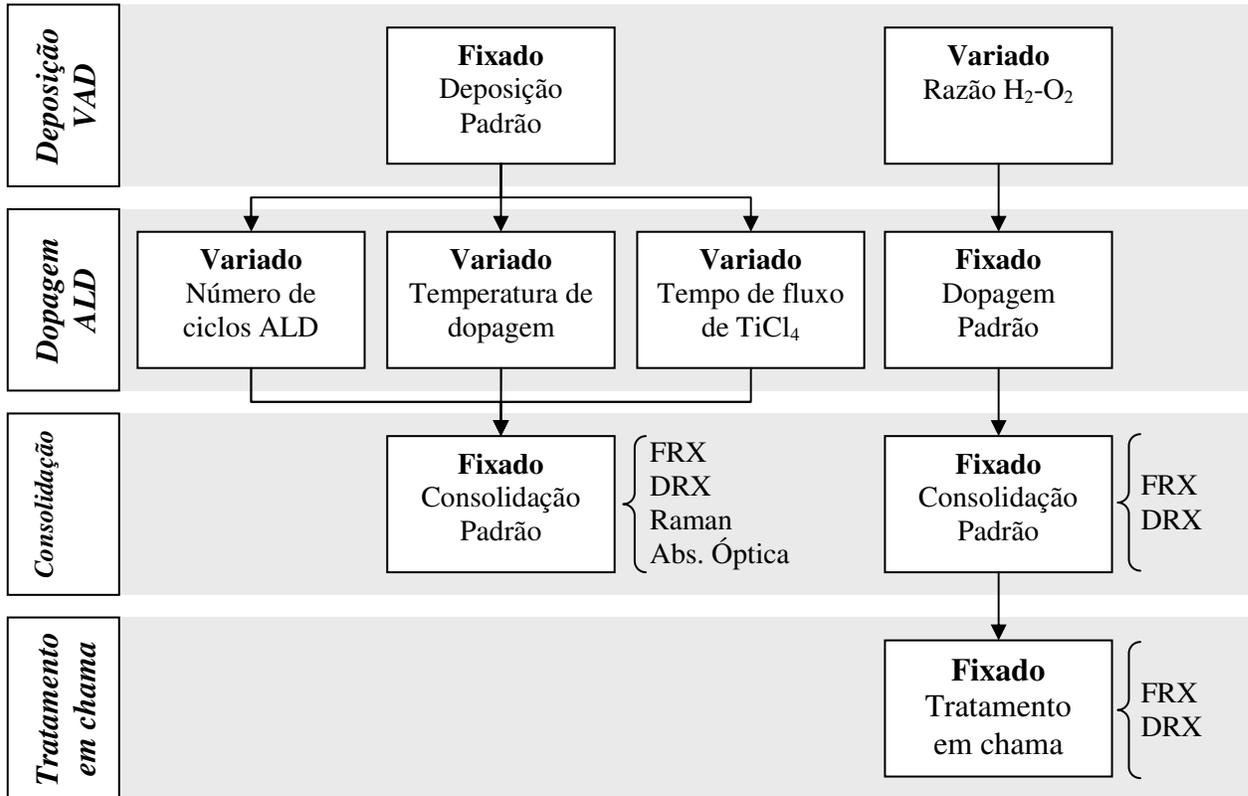


Figura 4.2: Procedimento detalhado do processo de fabricação e caracterizações associadas.

4.1 Fabricação das preformas porosas

Preformas de sílica foram fabricadas pela técnica VAD no Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos, FEM, Unicamp (SANTOS**, 2006; SUZUKI, 2002). Para a etapa de deposição, utilizou-se uma câmara de deposição confeccionada em aço inox em escala piloto industrial com capacidade de produção de preformas de até 1000 mm de comprimento e 60 mm de diâmetro (Figura 3.2). Esta câmara foi projetada no LIQC, fabricada pela empresa IKOMA Co., Japão, seu hardware está acoplado a um sistema de automação para o controle do processo de deposição em tempo real.



Figura 4.3: Câmara de deposição VAD piloto industrial.

A deposição é realizada através de maçaricos especiais confeccionados com tubos concêntricos de sílica vítrea (SHIMIZU, 1998). Sendo resistente a alta temperatura e a corrosão, sua principal função é a de efetuar a mistura dos gases e promover a reação química para a síntese das nanopartículas de SiO_2 que se depositam sobre o alvo para a formação da preforma porosa (SUZUKI, 2002).

Na Figura 4.4(a) temos uma representação esquemática do processo de deposição VAD na qual consta os principais parâmetros de deposição, tais como: ângulo de deposição (θ) em relação ao eixo de rotação da preforma, distância alvo-maçarico (D) e velocidade angular (ω), o movimento de translação foi realizado através de uma malha de controle PID. Neste trabalho foi utilizado um maçarico de 5 vias com a disposição dos gases conforme a Figura 4.4(b). Na via central foi injetado o vapor de SiCl_4 (pureza 99,999 %) utilizando hélio como gás de arraste, na segunda e quarta vias foi injetado $\text{N}_{2(g)}$, utilizado para proteger o bocal do maçarico, na terceira e quinta vias foram injetados $\text{H}_{2(g)}$ e $\text{O}_{2(g)}$, gases responsáveis pela chama.

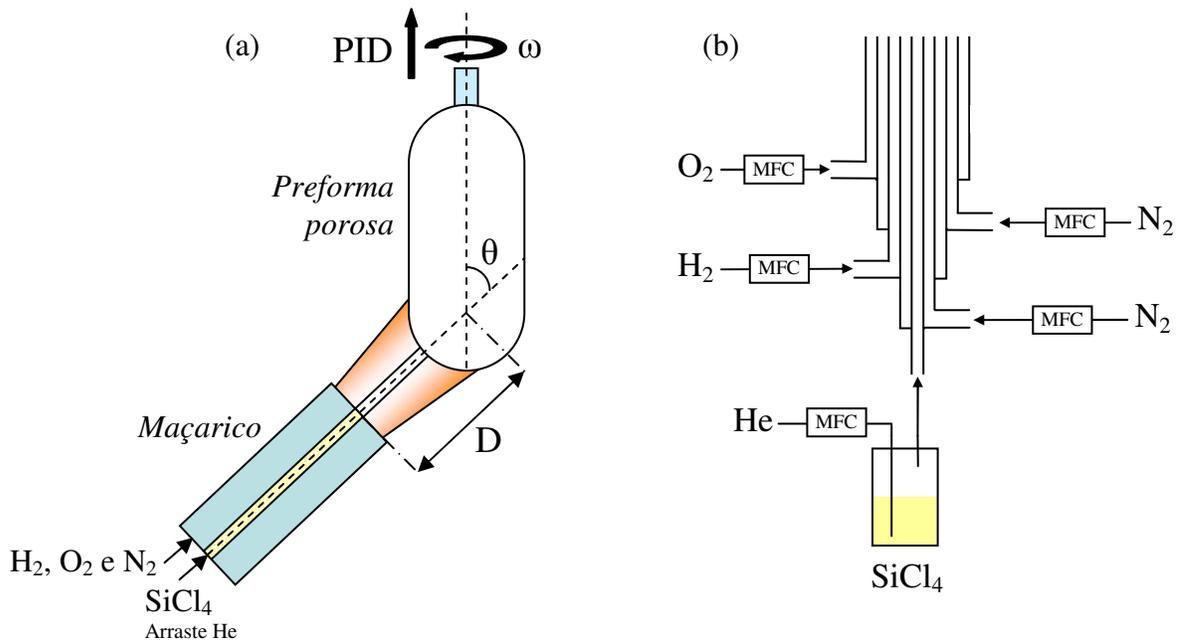


Figura 4.4: (a) Representação esquemática do processo de deposição VAD. (b) Disposição dos gases no maçarico VAD.

4.2 Sistema ALD

4.2.1 Construção

Neste tópico será feito o detalhamento da última de montagem experimental do sistema ALD alcançado ao longo deste trabalho. Esta foi a mais completa, organizada e segura dentre suas precedentes. Podemos afirmar que suas melhorias foram realizadas de forma contínua e gradativa ao longo do trabalho, sendo baseadas no “feedback” de cada experimento. Assim, o “know-how” adquirido se deu diante da observação de falhas e inadequações do sistema a cada experimento realizado. Na Figura 4.5 temos uma fotografia do sistema utilizado, com exceção do sistema de vácuo, na qual conta com um condensador por abaixamento térmico (armadilha de vácuo) e de uma bomba de vácuo.

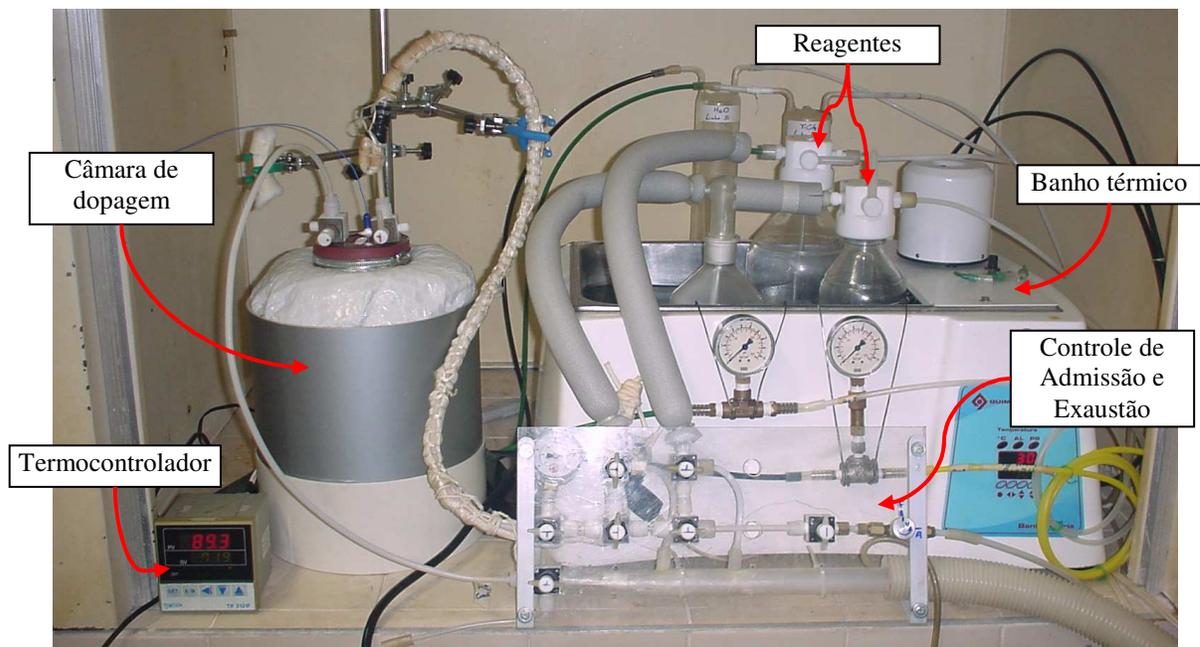


Figura 4.5: Fotografia do sistema ALD desenvolvido e utilizado ao longo deste trabalho.

Na Figura 4.6 temos um desenho esquemático do sistema ALD implementado, o qual é composto de um reator interno em vidro (i), envolto por um conjunto de resistências elétricas (ii) responsáveis pelo aquecimento e manutenção da temperatura no interior da câmara. A temperatura interna é medida com o auxílio de um termopar tipo K (iii) e controlada através de uma malha fechada (termopar – resistências) com uso de termocontrolador (iv). O conjunto tubo-resistências é envolto por lã de vidro e manta de alumínio (v) para isolamento térmico, além disso, todo o conjunto fica inserido em uma base em PVC (vi) para conferir proteção mecânica. A inserção dos vapores precursores é feita através do borbulhamento dos suas reagentes líquidos (vii) utilizando hélio de alta pureza (viii) como gás de arraste, na qual tem o seu fluxo ajustado por controladores de fluxo de massa (MFC) (ix). Os precursores líquidos têm suas temperaturas controladas com o auxílio de um banho térmico (linha tracejada) (x), além disso, para que não haja a condensação do vapor após o arraste, todas as linhas são mantidas sob aquecimento com auxílio de fitas térmicas (pontilhado vermelho) (xi). Temos também uma linha de N₂ gasoso (xii) utilizado para limpeza tanto das tubulações quanto do interior da câmara de dopagem. A ordem de entrada dos vapores precursores e gás limpeza é controlada por um conjunto de válvulas (Controle de Admissão) (xiii) acopladas à entrada da câmara de dopagem. Após a passagem dos precursores e gases pelo reator, um segundo conjunto de válvulas (Controle de Exaustão) (xiv) é responsável por direcionar o fluxo diretamente para o tratamento de efluentes (xv) ou permitir a

evacuação do interior da câmara. O sistema de vácuo é composto por uma armadilha refrigerada de vácuo (xvi) e uma bomba de vácuo (xvii).

Com relação às medidas de segurança, para contenção de um possível refluxo dos reagentes líquidos, temos a presença de frascos de lavagem (xviii) antes e depois das garrafas do precursor. Outra medida de segurança foi à implementação de manômetros (xix) na entrada do gás de arraste (após MFC), com o intuito de prever possíveis pressurizações nas linhas de vapor causado pelo entupimento das mesmas.

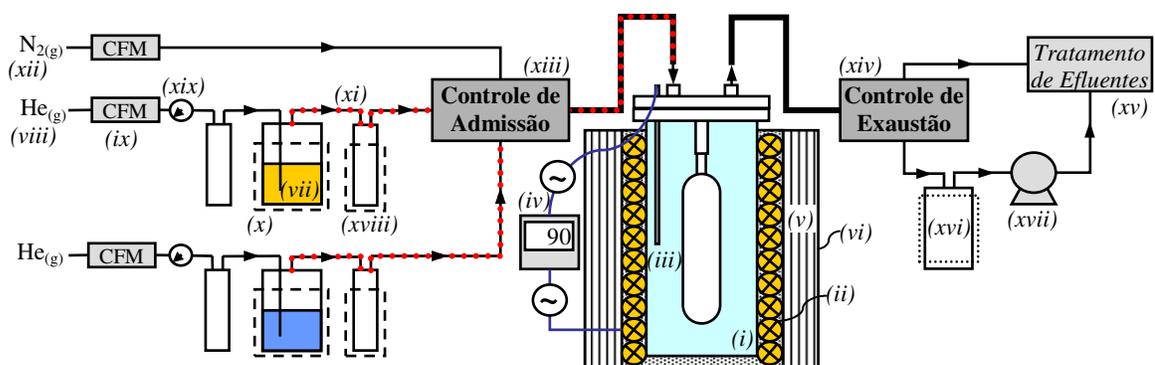


Figura 4.6: Desenho esquemático do sistema ALD desenvolvido e utilizado ao longo deste trabalho.

A seguir, na Figura 4.7, temos um desenho esquemático do Controle de Admissão e do Controle de Exaustão. O desenho ilustra a disposição real das válvulas e a posição de entrada de cada reagente/gases, no caso esse conjunto foi construído para organizar e facilitar o controle de entrada e saída dos precursores e gases da câmara. Todas as válvulas e tubulações foram construídas em PTFE (Politetrafluoretileno) devido sua elevada resistência química a haletos metálicos e vapores ácidos. Todos os precursores possuem um “by-pass” para a exaustão. Especificamente a entrada de $N_{2(g)}$ é controlada por uma válvula agulha, pois este gás é utilizado para a “quebra” do vácuo no interior da câmara. Além disso, temos acoplado um vacuômetro do tipo Bourbon utilizado para medida de baixo vácuo.

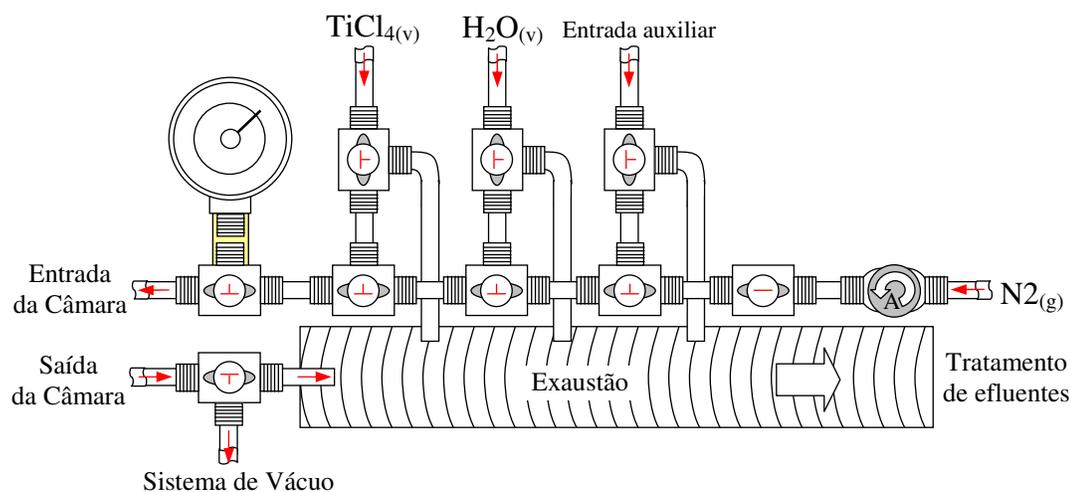


Figura 4.7: Desenho esquemático do Controle de Admissão e Exaustão.

4.2.2 Metodologia adotada para o processo de dopagem

Do mesmo modo que as melhorias do sistema ALD se deram através do “feedback” experimental, a metodologia adotada também passou por mudança ao longo da implementação do sistema. Assim, o procedimento experimental ilustrado no fluxograma da Figura 4.8 descreve o procedimento mais adequado que obtivemos.

Primeiramente ligamos todo sistema de aquecimento (câmara + linhas de vapor + banho térmico), então começamos de forma paralela a limpeza das linhas de vapor e do interior da câmara. Esta etapa visa eliminar o ar atmosférico contido nestas regiões, principalmente por conter umidade e impurezas. Terminada a etapa de limpeza, é feita a secagem da preforma porosa, essa etapa foi realizada com a câmara a 90°C, sob atmosfera de vácuo durante 1 hora. A seguir realizamos a “quebra” do vácuo no interior da câmara com auxílio de N_{2(g)}. Mantendo o fluxo de nitrogênio gasoso é realizado o ajuste da temperatura de trabalho, na qual neste trabalho variou entre temperatura ambiente e 90°C. Assim que a temperatura de trabalho é atingida damos início à etapa de dopagem, o primeiro reagente é o TiCl₄, o qual foi borbulhado com gás hélio. Em seguida é feita uma primeira limpeza da câmara e das linhas de vapor utilizando um fluxo de N_{2(g)}. Uma segunda limpeza é realizada através do bombeio a vácuo. Após a limpeza passamos para o segundo reagente, H₂O destilada e deionizada, o qual também foi borbulhado com gás hélio. Finalmente realizamos a limpeza da câmara como descrito anteriormente. Todos os procedimentos compreendidos entre o fluxo de TiCl₄ e a última limpeza da câmara, fecham o

chamado 1º ciclo ALD, deste modo, estes procedimentos são repetidos até que a quantidade de dopante desejada seja alcançada.

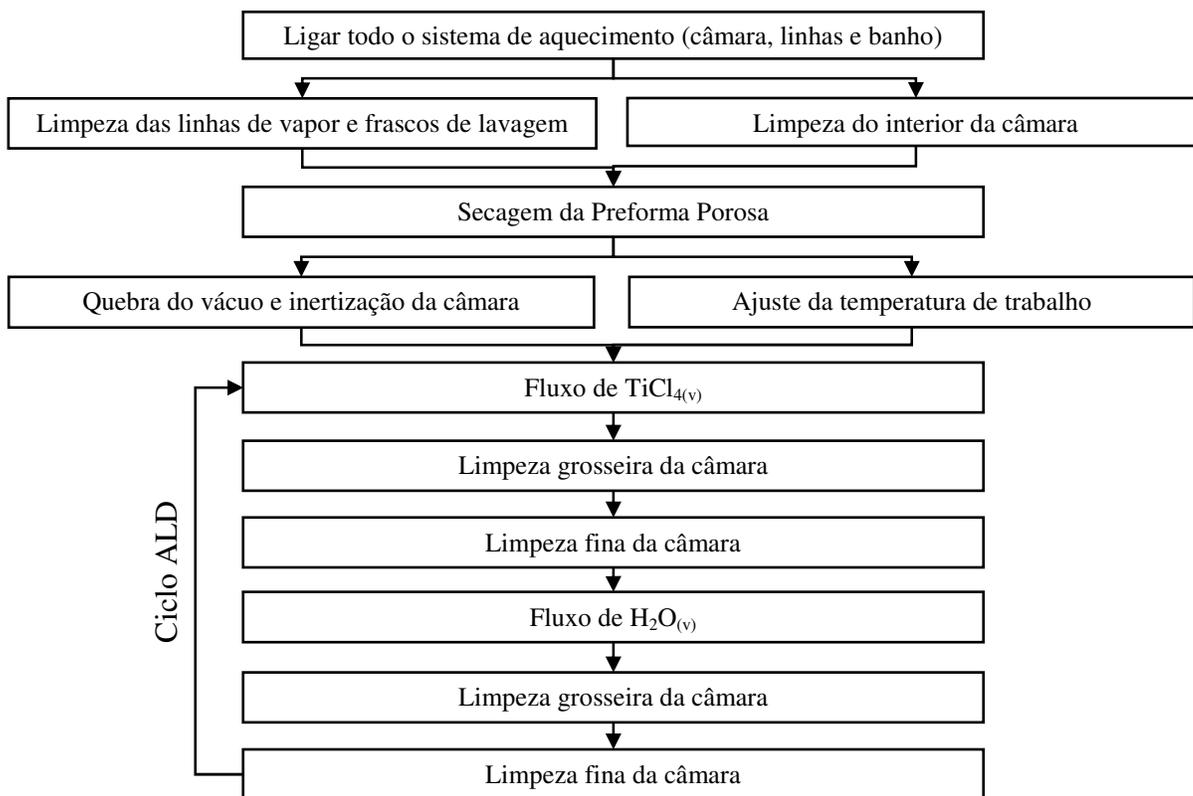


Figura 4.8: Fluxograma da metodologia adotada no processo de dopagem ALD.

Baseado nos procedimentos exibidos no fluxograma da Figura 4.8, o Apêndice A apresenta de forma detalhada como operar o controle de admissão e exaustão durante cada etapa do processo de dopagem ALD.

4.3 Consolidação das preformas dopadas

Para a consolidação foi utilizado um forno elétrico tubular projetado pelo LIQC e construído pela empresa IKOMA Co., Japão. Este forno é composto de um controlador de temperatura programável, câmara refratária, mufla de sílica e sistema de rotação e posicionamento da preforma. A câmara refratária é composta de dois conjuntos de resistências de

carbeto de silício que atingem uma temperatura patamar de programação de 1460 °C, o que corresponde a uma temperatura real de 1400 °C no interior da mufla.

Como a temperatura patamar do forno abrange uma região de ~80 mm, que é inferior ao comprimento das preformas, a mesma foi deslocada verticalmente através da região de maior temperatura do forno (zona quente) com velocidade constante (100 mm/h), sendo o tempo de permanência de toda a preforma na zona quente definido como o comprimento da preforma dividido pela velocidade de deslocamento acrescido de 2 h (SEKIYA, 2001). Para a obtenção de uma consolidação uniforme ao longo das direções radial e longitudinal, além do deslocamento translacional, a preforma possui um movimento de rotação mantido em 5 rpm, ambos realizados por motores de passo e controlados por um software programado em Delphi. Também, utiliza-se atmosfera de gás hélio com fluxo de 1000 sccm, devido a sua alta difusividade o que facilita o colapsamento de bolhas presentes no material, viabilizando assim a obtenção uma preforma transparente. Na Figura 4.9 temos uma representação esquemática do processo de consolidação.

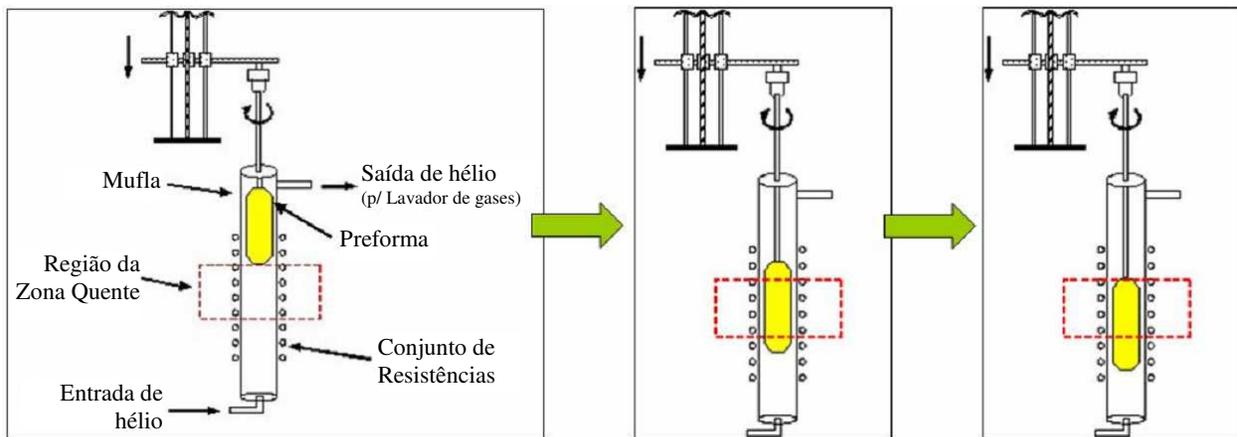


Figura 4.9: Esquema da etapa de consolidação da preforma.

4.4 Fabricação de preformas

Para a realização deste trabalho foi fabricado um total de 20 preformas de sílica pura, das quais 9 foram preparadas de forma sistemática (Tabela 4.1) e 11 foram utilizadas para testes e ajustes da câmara de dopagem ALD e não puderam ser aproveitadas.

Para a deposição, foi utilizado um maçarico de 5 vias, posicionado com um ângulo de deposição (θ) de 47° , distância alvo-maçarico (D) mantida em 55 mm e velocidade de rotação (ω) em 25 rpm, conforme a Figura 4.4(a). O SiCl_4 (pureza 99,999 %) foi injetado no tubo central utilizando hélio a 150 sccm, o precursor líquido foi mantido a temperatura de 30°C , na segunda e quarta via foi injetado $\text{N}_{2(\text{g})}$ com as vazões de 800 e 700 sccm, respectivamente. Na quinta via foi injetado $\text{O}_{2(\text{g})}$ com 3000 sccm e na terceira via $\text{H}_{2(\text{g})}$ com as vazões de acordo com a Tabela 4.1.

Para a dopagem, baseado no fluxograma da Figura 4.8, a limpeza das linhas de vapor e frascos de lavagem foi realizada com fluxo de $\text{He}_{(\text{g})}$ a 1000 sccm por 10 min.. O interior da câmara foi limpo com fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$ também a 1000 sccm por 10 min. A secagem da preforma porosa foi realizada com a câmara a 90°C , sob atmosfera de vácuo durante 1 hora. A “quebra” do vácuo no interior da câmara foi realizada com $\text{N}_{2(\text{g})}$ a 2000 sccm com o auxílio de uma válvula agulha. A temperatura de trabalho foi ajustada conforme a condições descritas na Tabela 4.1, neste instante o interior da câmara ficou sob fluxo contínuo de N_2 a 2000 sccm. O $\text{TiCl}_{4(\text{l})}$ foi borbulhado com gás hélio a 1000 sccm, com tempos de duração conforme Tabela 4.1. A limpeza da câmara (eliminação de $\text{TiCl}_{4(\text{v})}$ não-reagido e subprodutos) foi realizado primeiramente com fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$ a 2000 sccm durante 15 min. e posteriormente com o bombeio a vácuo durante 15 min. A $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ foi borbulhada com gás hélio a 1000 sccm durante 30 min. A limpeza da câmara foi realizada como descrito anteriormente. As dopagens foram realizadas com número de ciclos ALD conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Condições de deposição e dopagem das preformas porosas.

Amostra	Parâmetro VAD		Parâmetros ALD		
	Vazão H_2 (sccm)	Razão H_2/O_2	Número de ciclos ALD	Temperatura de dopagem ($^\circ\text{C}$)	Tempo de fluxo de TiCl_4 (sccm)
1	<i>Condição Padrão de deposição</i>		1	Amb.	30
2			1	90	30
3			1	90	120
4	3000	1,00	2	Amb	30
5			2	90	30
6			4	Amb.	30
7			4	90	30
8	2500	0,83	<i>Condição Padrão de dopagem</i>		
7	3000	1,00	4	90	30
9	3500	1,17			

4.4.1 Preparação de amostras

Amostras extraídas de preformas consolidadas foram obtidas através da máquina de corte ISOMET 2000. Para a caracterização por espectroscopia de fluorescência de raios-X, espectroscopia Raman e difração de raios-X, as amostras foram cortadas na secção transversal em forma de discos de ~2,5 mm de espessura. Para a caracterização por espectroscopia de absorção óptica, as amostras foram cortadas em discos de ~5,0 mm espessura. Após o corte, as amostras foram polidas com grão abrasivo de #700 a #1200 para o ajuste do paralelismo e planicidade. Para o acabamento óptico foi utilizado óxido de cério diluído em água.

4.5 Técnicas de caracterização

4.5.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X

As medidas de fluorescência foram realizadas utilizando o espectrômetro RIX-3100 da Rigaku Corporation, equipado com tubo de Rh carregado a 50 kV e 50 mA e um cristal analisador de LiF (200). O perfil de dopagem de TiO₂ em amostras consolidadas foi obtido por método análise quantitativo, através do uso de uma curva de calibração obtida pela mistura em proporções mássicas de óxido de titânio (IV) (rutilo) da Sigma-Aldrich com pureza de 99,99 % e sílica pirogênica (amorfa) fabricada através da técnica VAD. Foi utilizado um porta amostras desenvolvido especialmente para permitir a obtenção do perfil de concentração do dopante através do deslocamento linear em intervalos de 1 em 1 mm sendo possível varrer toda a extensão diametral da lente. Conforme ilustrado na Figura 4.10, a estimativa da concentração média de TiO₂ no material foi feita através da média ponderada das concentrações pelo raio. A constância do perfil foi estimada através do desvio padrão das concentrações ao longo do raio. Neste caso, quanto mais próximo de zero o valor do desvio padrão, mais constante será o perfil.



$$C_m = \frac{1}{2A_T} \sum_n C_n A_n$$

Onde:

$$A_n = \pi \cdot (r_{n+1}^2 - r_n^2)$$

$$A_T = \pi \cdot R^2$$

C_m é a concentração entre os círculos de raio R_n e R_{n+1}

Figura 4.10: Equação para estimativa da concentração média de TiO_2 nas amostras.

4.5.2 Difração de raios-X

As medidas de difração foram realizadas utilizando o difratômetro DMax2200 da Rigaku Corporation, com radiação $CuK\alpha$ (40 kV e 20 mA) e filtro de Ni. As medidas foram realizadas na faixa angular de $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ com passo de $0,01^\circ$.

4.5.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas utilizando a linha 514,5 nm de um laser de Ar-Kr da marca Coherent modelo 70C Spectrum, o feixe espalhado foi coletado em geometria de retroespalhamento. A luz espalhada foi coletada em um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 constituído de um triplo monocromador e equipado com sistema de CCD. O conjunto T64000 foi operado no modo micro-Raman que possui um microscópio acoplado à entrada do sistema. Os espectros foram realizados na faixa de 100 a 1200 cm^{-1} , com precisão de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

4.5.4 Espectrofotometria de Absorção Óptica

As medidas de transmitância óptica foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer Lambda 9 UV-VIS-NIR, equipado com lâmpadas de Deutério e Halogênio. Os espectros de absorção foram feitos na faixa de 200 a 3300 nm com passo de 240 nm/min .

4.5.5 Densidade média via tratamento de imagem

A densidade média da preforma foi determinada através da relação massa/volume, onde o volume foi determinado via tratamento de imagem digital e a massa da preforma porosa obtida através de uma balança analógica com precisão de $\pm 0,005$ g.

Capítulo 5: Resultados e discussões

5.1 Estimativa teórica para o tempo de saturação dos grupos OH

Devido à literatura não conter estimativas sobre tempo mínimo de fluxo de TiCl_4 necessário para que haja a saturação de todos os grupos silanóis no primeiro ciclo ALD, principalmente se tratando de materiais de grande volume como é o caso das preformas porosas VAD, houve a necessidade de desenvolvermos um estudo prévio visando estimar de forma teórica este tempo. Em uma primeira aproximação, podemos definir o tempo total (T) para a saturação dos grupos hidroxilas, basicamente, pela soma de quatro tempos, como mostra a Equação 5.1:

$$T = t_0 + t_e + t_c + t_v, \quad \text{Equação 5.1}$$

onde, t_0 é o tempo necessário para a saturação do ambiente interno da câmara de dopagem com vapor de TiCl_4 , t_e é o tempo necessário para a efusão do vapor de TiCl_4 pelo corpo poroso, t_c é o tempo relacionado a cinética de reação entre os vapor de TiCl_4 e os grupos hidroxilas e t_v é o tempo necessário para a quantidade em espécie de TiCl_4 seja suficiente para saturar todos os grupos hidroxilas.

Os cálculos desenvolvidos neste trabalho focarão uma estimativa apenas para t_v , na qual é função das condições físicas/químicas da preforma porosa e do parâmetro de processo vazão mássica de TiCl_4 .

Primeiramente, iremos estimar o número de nanopartículas contidas em uma amostra “bulk” (preforma porosa de sílica) com base em grandezas físicas conhecidas.

A massa total de uma preforma porosa (m_{soot}) pode ser escrita da seguinte forma:

$$m_{soot} = N_{np} \cdot m_{np} + N_{poro} \cdot m_{poro}, \quad \text{Equação 5.2}$$

sendo, N_{np} o número de nanopartículas na preforma porosa, m_{np} a massa de UMA nanopartícula, N_{poro} o número de nanoporos na preforma porosa, m_{poro} a massa da atmosfera interna de um nanoporo.

Experimentalmente, notamos que a massa da preforma porosa (m_{soot}) é aproximadamente igual à massa da preforma consolidada (preforma sem poros, com densificação máxima), ou seja, podemos assumir que $N_{np} \cdot m_{np} \gg N_{poro} m_{poro}$, assim, a aproximação da Equação 5.2 é dada por:

$$m_{soot} \sim N_{np} \cdot m_{np} . \quad \text{Equação 5.3}$$

Assumindo que as nanopartículas de sílica não apresentam porosidade interna, e ainda possuem um formato esférico, podemos afirmar que a densidade de UMA nanopartícula tem o mesmo valor da densidade da sílica, assim:

$$\rho_{np} = \rho_{sílica} = \frac{m_{np}}{V_{np}} \Rightarrow m_{np} = \rho_{sílica} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{np}^3 , \quad \text{Equação 5.4}$$

sendo V_{np} o volume de UMA nanopartícula ($V_{np} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{np}^3$) e r_{np} o raio da nanopartícula.

Combinando as Equações 5.3 e 5.4, temos que:

$$m_{soot} = N_{np} \cdot \rho_{sílica} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{np}^3 \Rightarrow N_{np} = \frac{3 \cdot m_{soot}}{4 \cdot \pi \cdot \rho_{sílica} \cdot r_{np}^3} . \quad \text{Equação 5.5}$$

Neste momento, iremos definir que a concentração superficial de grupos OH (C_{OH}) por nanopartícula é dado por:

$$C_{OH} = \frac{Q_{OH}}{A_{superfície}} = \frac{Q_{OH}}{4 \cdot \pi \cdot r_{np}^2} \Rightarrow Q_{OH} = 4 \cdot \pi \cdot r_{np}^2 \cdot C_{OH} , \quad \text{Equação 5.6}$$

sendo, Q_{OH} o número de grupos OH e $A_{superfície}$ a área superficial ($A_{superfície} = 4 \cdot \pi \cdot r_{np}^2$ (esférica)).

Deste modo, podemos escrever que o número total de grupos OH em uma preforma porosa (Ω_{OH}), como sendo:

$$\Omega_{OH} = N_{np} \cdot Q_{OH} = \frac{3 \cdot m_{soot} \cdot C_{OH}}{\rho_{sílica} \cdot r_{np}} . \quad \text{Equação 5.7}$$

De acordo com a literatura, há duas possibilidades de ligação do TiCl_4 com os grupos OH superficiais, sendo elas: o TiCl_4 ligado a 1 grupo OH (O-TiCl_3) chamado de ligação mono-funcional ou ligado a 2 grupos OH (O-TiCl_2) chamado ligação bi-funcional. Deste modo, podemos relacionar (equacionar) o número total de moléculas de TiCl_4 (Ω_{TiCl_4}) ligadas aos grupos OH totais (Ω_{OH}) de uma preforma porosa da seguinte maneira:

$$\Omega_{\text{TiCl}_4} = k_{\text{mono}} \cdot \Omega_{\text{OH}} + k_{\text{bi}} \cdot \frac{\Omega_{\text{OH}}}{2} = \frac{3 \cdot m_{\text{soot}} \cdot C_{\text{OH}}}{\rho_{\text{silica}} \cdot r_{\text{np}}} \cdot \left(k_{\text{mono}} + \frac{k_{\text{bi}}}{2} \right), \quad \text{Equação 5.8}$$

sendo, k_{mono} e k_{bi} coeficientes entre 0 e 1 que ajustam a concentração de OH para o caso de ligações mono, bi-funcionais, respectivamente. Note que $k_{\text{mono}} + k_{\text{bi}} = 1$.

Assim, a massa de TiCl_4 (m_{TiCl_4}) necessária para que haja a saturação dos grupos OH é dada por:

$$m_{\text{TiCl}_4} = n_{\text{TiCl}_4} \cdot M_{\text{TiCl}_4} = \frac{\Omega_{\text{TiCl}_4}}{n_A} \cdot M_{\text{TiCl}_4} = \frac{3 \cdot M_{\text{TiCl}_4} \cdot m_{\text{soot}} \cdot C_{\text{OH}}}{n_A \cdot \rho_{\text{silica}} \cdot r_{\text{np}}} \cdot \left(k_{\text{mono}} + \frac{k_{\text{bi}}}{2} \right). \quad \text{Equação 5.9}$$

Deste modo, podemos estimar o tempo necessário de fluxo de TiCl_4 (t_v) para a saturação das ligações OH em função do valor de vazão mássica do TiCl_4 ($\vartheta_{\text{TiCl}_4}$) da seguinte forma:

$$t_v = \frac{m_{\text{TiCl}_4}}{\vartheta_{\text{TiCl}_4}} = \frac{3 \cdot M_{\text{TiCl}_4} \cdot m_{\text{soot}} \cdot C_{\text{OH}}}{n_A \cdot \rho_{\text{silica}} \cdot r_{\text{np}} \cdot \vartheta_{\text{TiCl}_4}} \cdot \left(k_{\text{mono}} + \frac{k_{\text{bi}}}{2} \right). \quad \text{Equação 5.10}$$

Podemos notar que a Equação 5.10 faz uma associação entre as condições físico-químicas da preforma porosa e a variável de processo vazão de TiCl_4 . Sugerindo que ao trabalharmos com preformas porosas idênticas, a única variável de processo que influenciaria no tempo de saturação seria a vazão de TiCl_4 .

Ainda, podemos realizar uma estimativa da quantidade percentual em massa de TiCl_4 que teríamos em um ciclo de impregnação, e conseqüentemente a quantidade em massa de TiO_2 para esse ciclo.

$$\%m_{TiCl_4} = \frac{m_{TiCl_4}}{m_{TiCl_4} + m_{soot}} \cdot 100. \quad \text{Equação 5.11}$$

Agora, para estimar o $\%m_{TiO_2}$ temos:

$$\%m_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{m_{TiO_2} + m_{soot}} \cdot 100, \text{ onde } m_{TiO_2} = \frac{3 \cdot M_{TiO_2} \cdot m_{soot} \cdot C_{OH}}{n_A \cdot \rho_{silica} \cdot r_{np}} \cdot \left(k_{mono} + \frac{k_{bi}}{2} \right). \quad \text{Equação 5.12}$$

Deve-se notar que $\%m_{TiO_2}$ é independente da m_{soot} .

A Tabela 5.1 apresenta uma estimativa numérica dos parâmetros da Equação 5.10 e Equação 5.12. Estes valores foram baseados em experiências prévias realizadas no LIQC e também em dados da literatura.

Tabela 5.1: Valores estimados para o cálculo do tempo de saturação e da quantidade em massa de TiO_2

	Padrão	Limites	
		Inferior	Superior
Massa do soot (m_{soot}) [g]	20	10	40
Concentração de grupo OH (C_{OH}) [OH/nm ²]	4,0	0,1	6,0
Raio da nanopartícula (r_{np}) [nm]	50	20	100
Vazão mássica do precursor $TiCl_4$ (ϑ_{TiCl_4}) [g/min.]*	0,205	0,103	0,307

*valores obtidos considerando o precursor líquido a 30 °C, sendo borbulhados a 1000 sccm (Padrão), 500 sccm (Inferior) e 1500 sccm (Superior).

Os valores adotados para os parâmetros constantes foram: Massa molar do $TiCl_4$ (M_{TiCl_4}) = 95,9 g/mol, Massa molar do TiO_2 (M_{TiO_2}) = 79,9 g/mol, Número de Avogadro (n_A) = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ e Densidade da sílica (ρ_{silica}) = $2,2 \text{ g/cm}^3 = 2,2 \times 10^{-22} \text{ g/nm}^3$

Assim, a partir dos valores estabelecidos na Tabela 5.1, foram traçados gráficos (Figura 5.1) contendo a estimativa do tempo mínimo de fluxo de $TiCl_4$ teórica para cada parâmetro variável da Equação 5.10. As linhas tracejadas (preta) designam a posição do valor padrão adotado para aquela variável. Na condição padrão, o tempo necessário para a saturação dos

grupos OH é de aproximadamente 17 minutos quando há somente ligações mono-funcional ($k_{mono} = 1, k_{bi} = 0$) e 8,5 minutos quando há somente ligações bi-funcional ($k_{mono} = 0, k_{bi} = 1$).

No entanto, como desconhecemos de fato todos os tempos envolvidos no processo de dopagem, conforme descritos na Equação 5.1, nós adotamos o tempo de $TiCl_4$ por ciclo de 30 minutos.

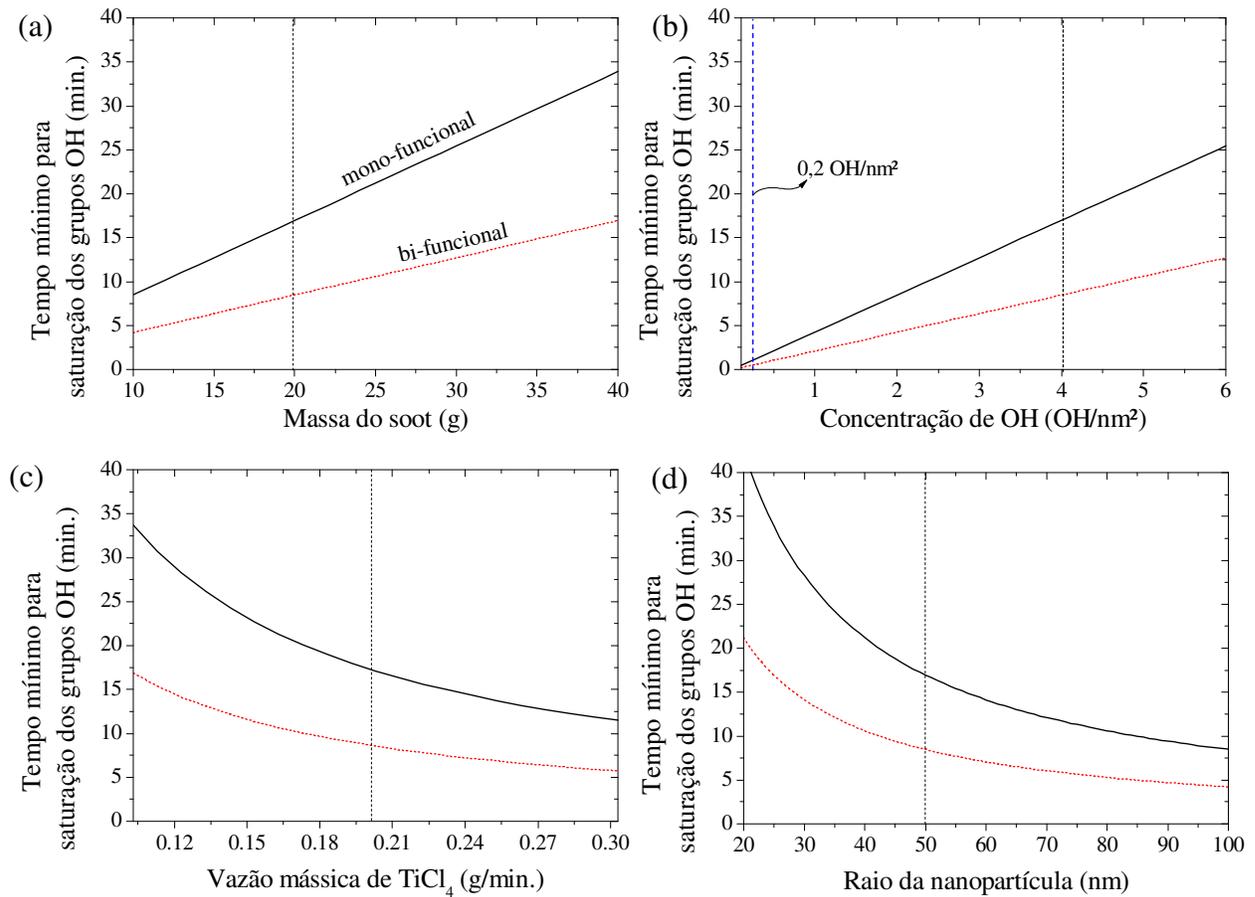


Figura 5.1: Estimativa do tempo mínimo de $TiCl_4$ para saturação dos grupos OH em função dos parâmetros (a) massa do soot, (b) concentração superficial de OH, (c) vazão mássica de $TiCl_4$ e (d) raio da nanopartícula.

Uma estimativa teórica da quantidade percentual em massa de TiO_2 ($\%m_{TiO_2}$) a partir da Equação 5.12, prevê que quantidade de dopante impregnado para um único ciclo deveria ser de 8,3% e 4,3% em massa de TiO_2 , no caso de haver somente ligações mono-funcionais e bi-

funcionais, respectivamente. No entanto, nossos resultados experimentais indicaram que para um único ciclo, o percentual médio de dopagem é da ordem de 0,4% em massa de TiO₂.

Tal diferença foi atribuída a uma menor concentração de grupos OH disponíveis na sílica pirogênica de nossas preformas porosas. A explicação para este fato tem origem no processo de deposição da própria preforma, onde durante a sua formação, se mantém em constante contato com a chama de H₂-O₂, a qual causa uma elevação na temperatura da sua superfície em uma faixa que pode variar entre 300 e 500°C, dependendo da razão H₂/O₂ e da distância alvo-maçarico utilizada. Conseqüentemente, grande parte dos grupos OH superficiais sofrem condensação, havendo a formação de grupos siloxanos inativos, conforme ilustrado no esquema da Figura 3.7.

Deste modo, baseado na Equação 5.12 e adotando $\%m_{TiO_2} = 0,4 \%$ de TiO₂ obtivemos que a C_{OH} em nossa amostra é da ordem de 0,2 OH/nm², assumindo haver somente ligações bi-funcionais, essa aproximação pode ser feita uma vez que trabalhamos em baixas temperaturas de dopagem, a qual favorece este tipo de ligação (BLITZ, 1992). Deste modo, recalculando o tempo mínimo de fluxo de TiCl₄ através da Equação 5.10, teríamos o tempo de apenas 0,5 minuto para o caso de ligações bi-funcionais. Este valor estão indicados na Figura 5.1(b) através da linha tracejada azul.

5.2 Efeitos dos Parâmetros ALD

Nesta sub-seção, focaremos nossos estudos nos efeitos causados pela variação dos parâmetros ALD sobre as propriedades estruturais e ópticas do material. Neste caso, todas as preformas porosas utilizadas foram depositadas sob mesma condição, conforme a Tabela 4.1.

5.2.1 Análises Visuais das Preformas Dopadas e Consolidadas

A comparação visual entre as preformas porosas dopadas a temperatura ambiente e a 90°C, revelou que a dopagem realizada sob menor temperatura (neste caso, ambiente) favoreceu a formação de trincas ao longo de quase toda a superfície externa da preforma porosa (Figura 5.2(a)). Além disso, quando submetidas ao processo de consolidação, essas trincas tenderam a abrir com a contração de volume do corpo, conforme mostra a Figura 5.2(b) e (c). No entanto, ao

realizamos um corte ao longo da secção transversal da preforma consolidada, observamos que não há a propagação destas trincas para o interior da preforma (Figura 5.2(b1) e Figura 5.2(c1)), sendo mantidas apenas ao longo da sua superfície. Por outro lado, as preformas porosas dopadas a 90°C não apresentaram nenhuma modificação no aspecto visual da sua superfície (Figura 5.2(d)), mantendo mesmo após sua consolidação, a sua superfície lisa e sem trincas. Quando dopadas com 1 ciclo ALD, a preforma consolidada encontra-se completamente transparente (Figura 5.2(e)), porém, quando dopada com 4 ciclos ALD a superfície da preforma se torna completamente branca e opaca (Figura 5.2(f)), mas internamente encontra-se totalmente transparente (Figura 5.2(f1)).

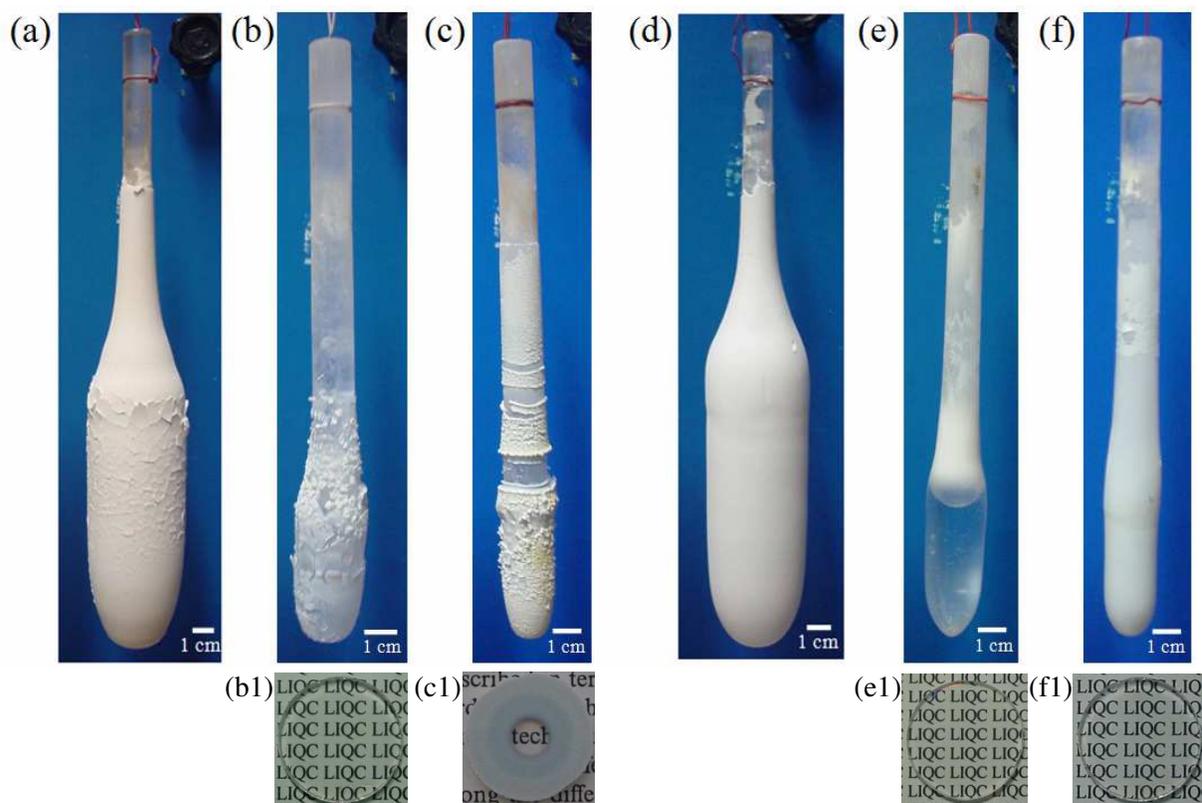


Figura 5.2: Imagens das preformas porosa dopadas sob (a) temperatura ambiente e (d) 90°C. Imagens das preformas consolidadas dopadas com 1 ciclo ALD sob (b-b1) temperatura ambiente e (e-e1) 90°C. E dopadas com 4 ciclos ALD sob (c-c1) temperatura ambiente e (f-f1) 90°C.

5.2.2 Perfis de Dopagem

Na Figura 5.3, temos indicado o perfil radial de TiO_2 das amostras submetidas a 1 ciclo de dopagem ALD durante 30 minutos sob temperatura ambiente e 90 °C. A amostra dopada a

temperatura ambiente apresentou uma maior concentração de TiO_2 na região periférica, comparada à região central, conferindo-lhe um perfil de formato mais parabólico. O acúmulo de TiO_2 na superfície externa da preforma porosa foi atribuído ao efeito de condensação do precursor TiCl_4 durante o processo de dopagem ALD. Este efeito tem origem no fato do precursor líquido e também o seu vapor encontrarem-se a uma temperatura superior à temperatura interna da câmara de dopagem. Com o abaixamento de temperatura ($30\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{amb.}$) parte deste vapor tende a se condensar sob a superfície da preforma porosa. Deste modo, o aumento da temperatura da câmara de dopagem para $90\text{ }^\circ\text{C}$ resultou em uma condição suficiente para suprimir o efeito de condensação do precursor e conseqüentemente favorecer a formação de um perfil de dopagem mais constante. A uniformidade (constância) dos perfis foi estudada de forma quantitativa através da estimativa do desvio padrão das concentrações radiais. Assim, para as amostras dopadas a temperatura ambiente e $90\text{ }^\circ\text{C}$, os desvios padrões foram $\pm 0,26\%$ e $\pm 0,05\%$ em massa de TiO_2 , respectivamente, indicando de fato que o aumento da temperatura interna da câmara favoreceu a formação de um perfil radial mais constante (menor valor de desvio padrão).

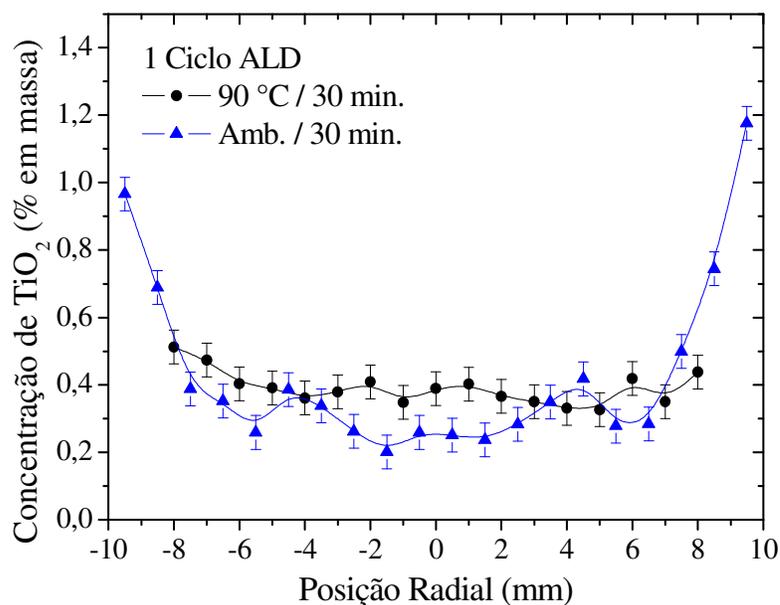


Figura 5.3: Perfil de dopagem de preformas submetidas a 1 ciclo ALD durante 30 min. a temperatura ambiente e a $90\text{ }^\circ\text{C}$.

A discussão a seguir trata de amostras dopadas ainda com 1 ciclo ALD, no entanto sob diferentes tempos de fluxo de TiCl_4 , mantendo a temperatura de dopagem em $90\text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura

5.4 temos os perfis de dopagem amostras submetidas ao tempo de fluxo de TiCl_4 de 30 e 120 min. Observamos que as amostras apresentaram perfis radiais muito semelhantes, sugerindo que o tempo necessário para saturação dos grupos OH para o primeiro ciclo é inferior a 30 min. Além disso, sugere-se que a temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ é suficiente para suprimir o efeito de condensação do TiCl_4 , mesmo para longos períodos de fluxo (120 min.). Ambas as amostras apresentaram perfis radiais de dopagem constantes, com desvios padrões de ± 0.05 e $\pm 0.08\%$ em massa de TiO_2 , para 30 e 120 min., respectivamente.

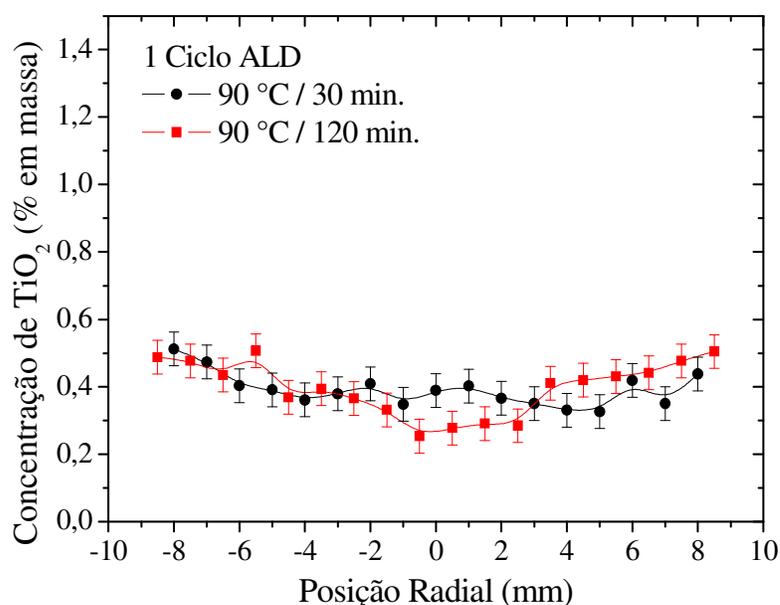


Figura 5.4: Perfil de dopagem de preformas submetidas a 1 ciclo ALD a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 e 120 min.

De acordo com a literatura, há uma série de problemas associados à dopagem de materiais vítreos, especialmente quando a quantidade do dopante é significativamente pequena em comparação com a quantidade do material da matriz. Se a quantidade de dopante está abaixo de 1% em massa, a homogeneização deste dopante no fundido se torna praticamente impossível por métodos convencionais de fusão. Isso, devido ao fato do fundido apresentar uma elevada viscosidade, a qual acarreta em uma maior dificuldade de homogeneização dopante-fundido (RAJALA, 2007). Deste modo, a sinergia entre as técnicas VAD e ALD apresentou-se como um método adequado para este propósito, pois é capaz de alcançar uma elevada homogeneidade, frente a um baixo tempo de processamento.

Neste ponto, focaremos a discussão no efeito da temperatura de dopagem para 4 ciclos ALD. Na Figura 5.5 temos o perfil de dopagem de amostras preparadas sob temperatura ambiente e sob 90 °C. Podemos observar que a amostra preparada sob temperatura ambiente apresentou um perfil de formato acentuadamente parabólico, contendo uma alta concentração de TiO₂ na região periférica. A formação deste tipo de perfil é atribuída, como descrito anteriormente, a condensação do TiCl₄ sob a superfície da preforma porosa, contudo para 4 ciclos este efeito se torna ainda mais acentuado. Deste modo, visando evitar este efeito, a temperatura da câmara foi elevada e mantida a 90 °C durante os 4 ciclos ALD. Observamos que esta temperatura se tornou eficaz para prevenir o efeito de condensação, e como conseqüentemente, houve uma melhora significativa na constância do perfil. Comparando o desvio padrão de ambas as amostras, observamos um decréscimo de $\pm 2,11$ para $\pm 0,35$ % em massa de TiO₂, quando aumentamos a temperatura de dopagem de ambiente para 90 °C, respectivamente.

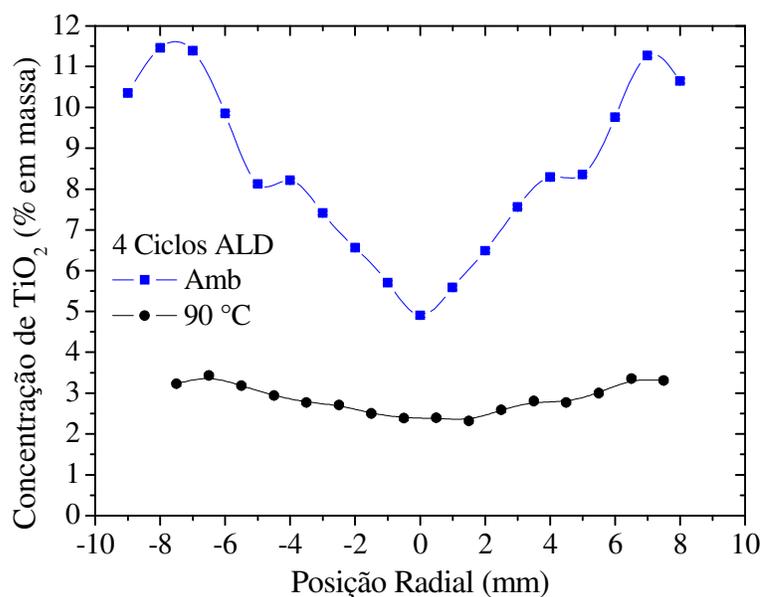


Figura 5.5: Perfil radial de dopagem de amostras submetidas a 4 ciclos ALD a temperatura ambiente e a 90°C.

Não obstante, para a amostra dopada com 4 ciclos a 90 °C, realizamos uma segunda medida do perfil de dopagem na qual foi conduzida perpendicular a primeira, conforme ilustra a Figura 5.6(a). De acordo com a Figura 5.6(b), os perfis de dopagem apresentaram-se muito semelhantes, sugerindo que a efusão e reação do vapor dopante ocorrem de forma uniforme radialmente.

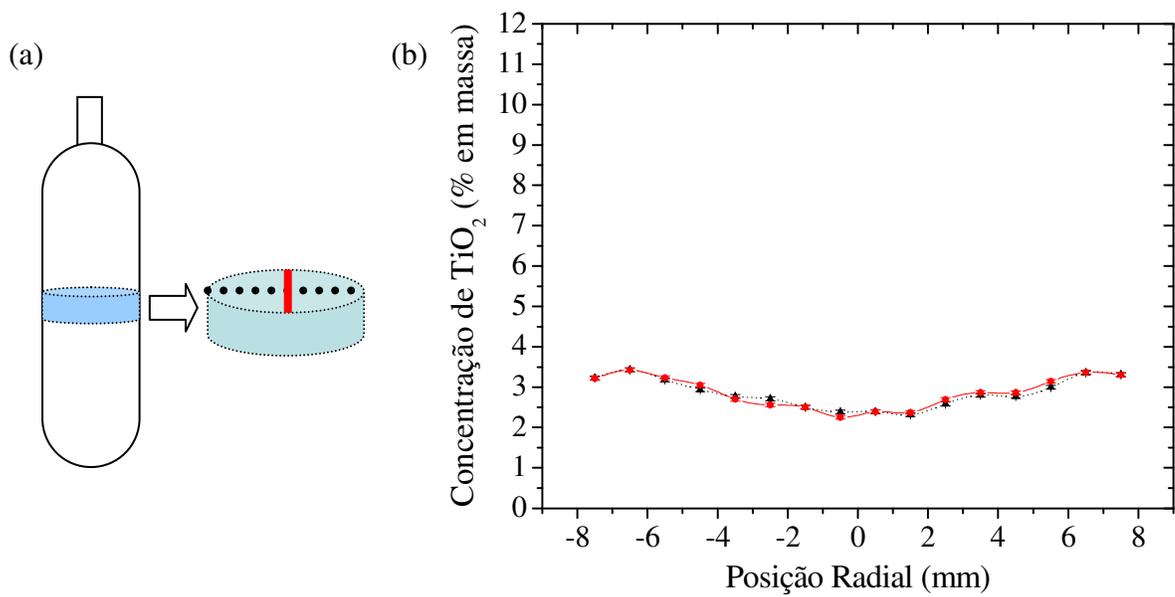


Figura 5.6: (a) Representação esquemática da forma de análise do perfil radial, e (b) perfis radiais de dopagem medidos perpendicularmente.

Além disso, ainda para a amostra dopada com 4 ciclos a 90°C , foram realizadas medidas do perfil radial de dopagem em três regiões distintas ao longo do eixo axial da preforma consolidada, conforme ilustra a Figura 5.7(a). De acordo com a Figura 5.7(b) os perfis são relativamente semelhantes, possuindo pequenas diferenças de concentração de região para região. Essas pequenas diferenças podem ter ocorrido devido à temperatura no interior da câmara de dopagem não ser exatamente uniforme axialmente, uma vez que o sistema de aquecimento não cobre toda a extensão do tubo central. No entanto, esse tipo de problema pode ser facilmente resolvido do ponto de vista instrumental.

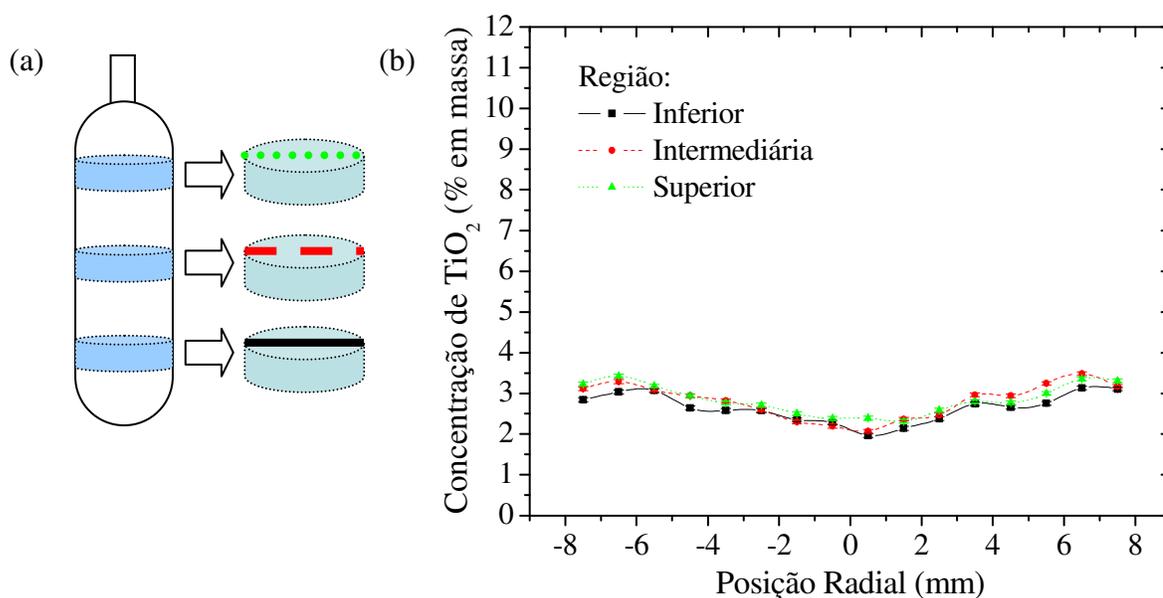


Figura 5.7: (a) Representação esquemática da posição das amostras analisadas na preforma porosa, e (b) perfis radiais de dopagem medidos ao longo do eixo axial da preforma.

Baseado nos dados de concentração média das amostras dopadas a temperatura ambiente e 90 °C com 1, 2 e 4 ciclos ALD, realizamos uma estimativa do crescimento de TiO₂ por ciclo ALD, conforme a Figura 5.8. Observamos que as dopagens realizadas a temperatura ambiente tendem a apresentar um crescimento exponencial com o aumento no número de ciclos, enquanto que para as amostras dopadas a 90 °C tendem a um comportamento aproximadamente linear para os 4 primeiros ciclos. Deste modo, através de um ajuste linear foi possível obter que a taxa de crescimento é de aproximadamente 0,75 % em massa de TiO₂/ciclo para as amostras dopadas a 90 °C.

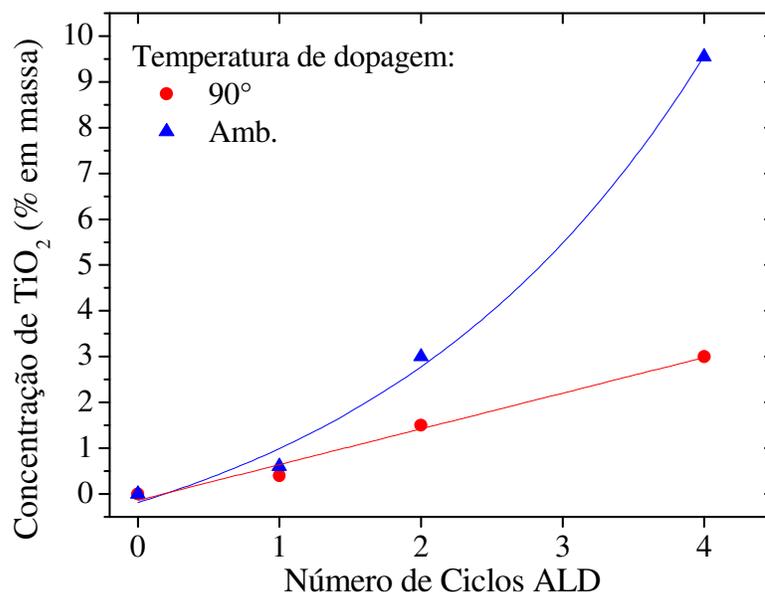


Figura 5.8: Gráfico da concentração de TiO₂ em função do número de ciclos ALD para amostras dopada a temperatura ambiente e a 90°C.

5.2.3 Estrutura Vítreo e Cristalizações

Na Figura 5.9 temos a fotografia das amostras fabricadas com 4 ciclos ALD sob temperatura ambiente e sob 90 °C, cujos perfis de dopagem foram ilustrados na Figura 5.5. Podemos observar que a amostra dopada a temperatura ambiente apresenta 3 regiões visualmente distintas: (i) transparente na região central, (ii) opaca e levemente azulada na região intermediária e (iii) opaca e branca na região periférica. Por outro lado a amostra dopada a 90 °C apresentou-se completamente transparente.

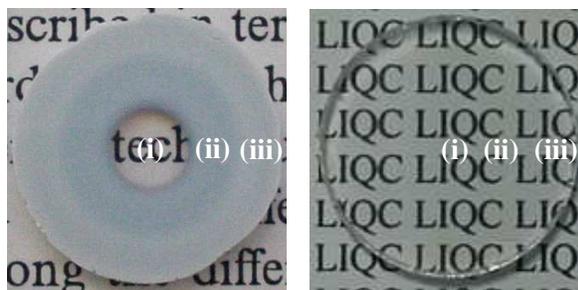


Figura 5.9: Fotografia das amostras dopadas com 4 ciclos ALD sob (a) temperatura ambiente e (b) 90°C.

Na Figura 5.10 temos o difratograma de raios-X para a amostra dopada a temperatura ambiente, neste caso o diâmetro do feixe utilizado era aproximadamente do tamanho da amostra, assim a difração é uma contribuição de toda a amostra e não de uma região específica. Assim,

pudemos observar a presença de picos de cristalização correspondentes a fase anatásio ($2\theta=27.5^\circ$) da titânia, além de uma intensa e alargada banda em torno de $2\theta=22^\circ$, atribuída ao espalhamento difuso da porção amorfa do material.

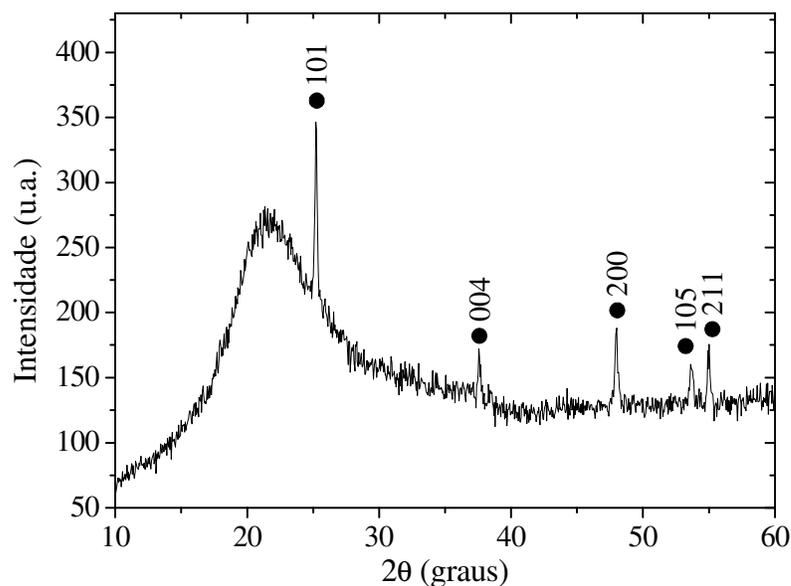


Figura 5.10: Difratoograma de raios-X da amostra dopada com 4 ciclos ALD sob temperatura ambiente.

A técnica de difração de raios-X, apesar de útil para a identificação de fases cristalinas, apresenta limitações relacionadas a informações de regiões amorfas. Neste sentido, os estudos a seguir foram conduzidos através da técnica de espectroscopia Raman. Na Figura 5.11 temos os espectros de espalhamento Raman obtidos para as três regiões da amostra dopada a temperatura ambiente. O espectro Raman para a região (i) revelou que o material encontra-se completamente amorfo, não obstante, ao compararmos o espectro da sílica vítrea (SHIMODAIRA, 2006) podemos constatar uma razoável similaridade, com exceção de duas bandas adicionais uma em 933 e outra em 1106 cm^{-1} . Estas bandas estão associadas às vibrações da ligação Si-O-Ti (BEST, 1985), sugerindo a formação da sílica-titânia no estado vítreo. Os espectros para as regiões (ii) e (iii) também revelaram a presença das bandas 933 e 1106 cm^{-1} , no entanto bandas adicionais relacionadas à formação de cristalização, mais especificamente da fase anatásio (144 (inset) e 635 cm^{-1} (KELLY, 1997)) puderam ser observadas. Deste modo, atribuímos a opacidade destas regiões à presença desta fase cristalina.

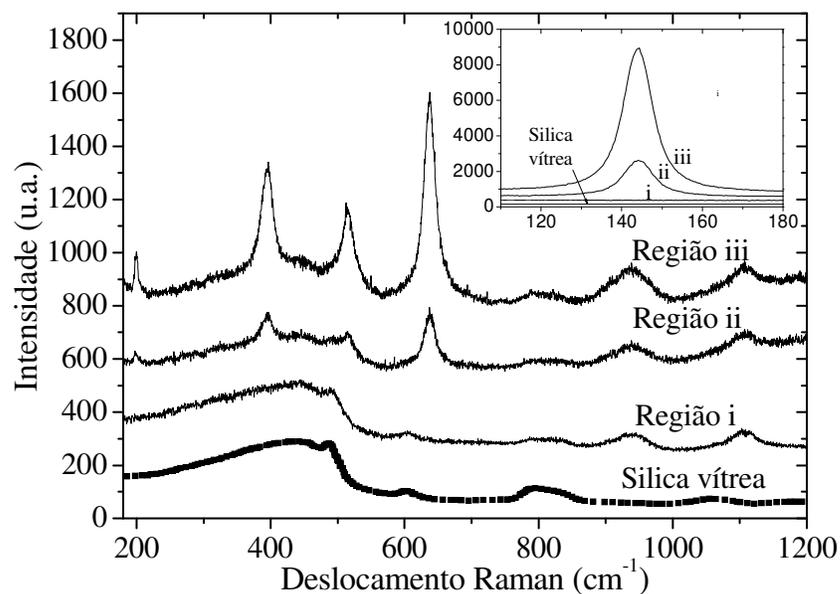


Figura 5.11: Espectros Raman da amostra dopada com 4 ciclos ALD sob temperatura ambiente.

Assim, baseado nos resultados de espectroscopia Raman e fluorescência de raios-X obtidos para amostra discutida acima, elaboramos um modelo (Figura 5.12) para formação do estado vítreo no sistema binário $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ quando sintetizado através da sinergia das técnicas VAD e ALD. De acordo com a Figura 5.5, para a amostra dopada a temperatura ambiente, a região (i) apresentou uma concentração de TiO_2 menor que 6% em massa de TiO_2 , assim, neste caso a temperatura de 1400 °C (consolidação) foi suficiente para difundir e solubilizar todo o TiO_2 na matriz, sem causar nenhuma saturação local. Por outro lado, as regiões (ii) e (iii), nas quais contém concentrações de TiO_2 superiores a 6 % em massa, o dopante não consegue difundir e se solubilizar completamente na matriz, levando apenas a uma solubilização parcial com a formação de cristais (clusters) da fase segregada. Neste caso, há a possibilidade de ter ocorrido um efeito de saturação local, onde há a formação de nanoregiões de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ no estado vítreo com elevadas concentrações de TiO_2 , de acordo com a literatura o limite alcançado para uma solubilização estável da sílica-titânia é da ordem de 10 % em massa de TiO_2 (SCHULTZ, 1976), sugerindo que essas nanoregiões possuem uma concentração próxima a esse valor, no entanto devemos notar que o valor obtido pela técnica de FRX pode ser menor que esse, uma vez que essa técnica fornece a concentração média do elemento em uma área relativamente grande (~0,8 mm² para o diafragma de 1 mm).

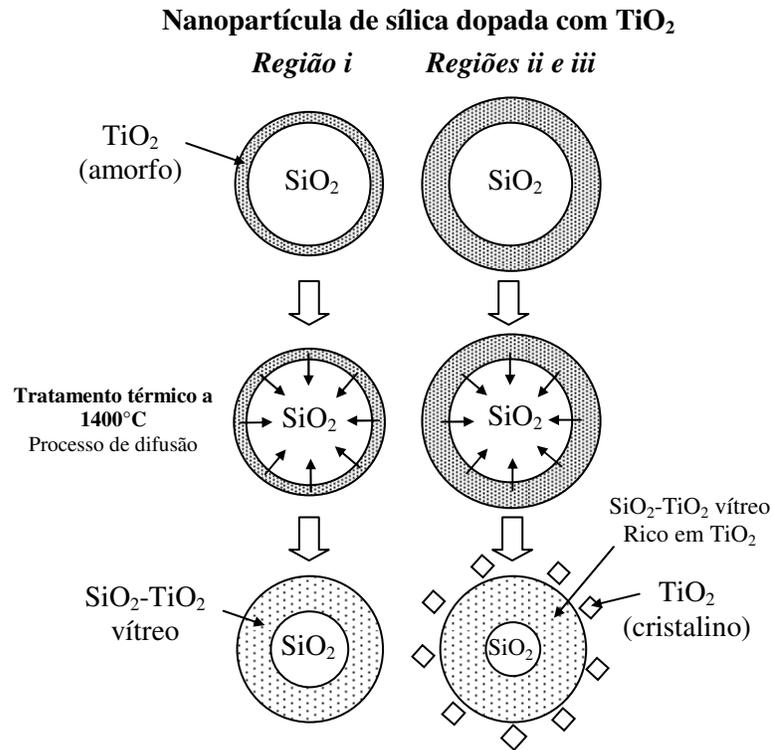


Figura 5.12: Modelo proposto para a formação do estado vítreo e segregação de fase para em vidros fabricados através da sinergia das técnicas VAD e ALD.

Com relação à amostra dopada com 4 ciclos ALD a 90 °C, os espectros Raman revelaram que o material estava completamente amorfo para as três regiões, conforme os espectros da Figura 5.13. Além disso, foi observada a presença das bandas em 933 e 1106 cm⁻¹, indicando a formação de sílica-titânia no estado vítreo. Como a concentração de titânia era inferior a 6% em massa de TiO₂ ao longo de todo este material, houve a total solubilização do dopante, corroborando para o modelo proposto da Figura 5.12.

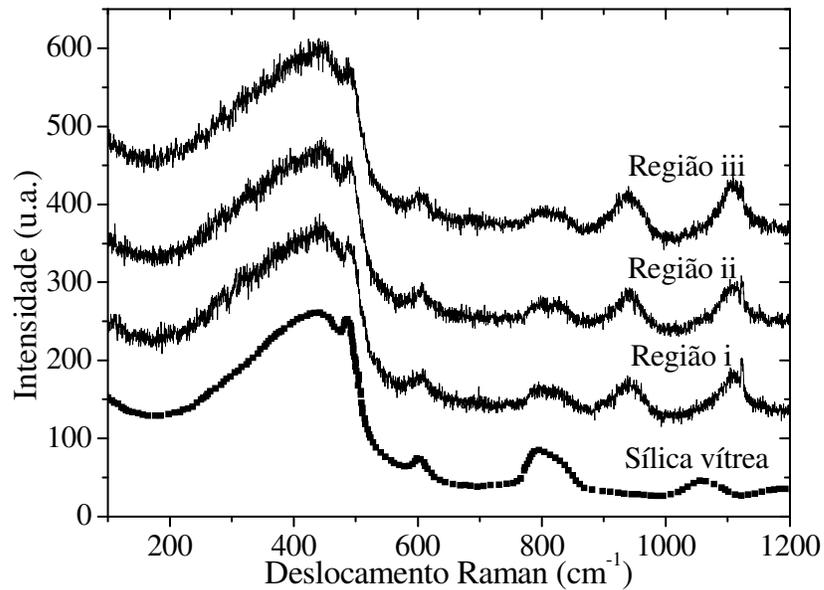


Figura 5.13: Espectros Raman da amostra dopada com 4 ciclos ALD sob 90°C.

5.2.4 Propriedades Ópticas

Na Figura 5.14(a) temos ilustrado os espectros de transmitância óptica para amostras dopadas com 1 e 4 ciclos a 90°C e também para a sílica pura. As amostras de sílica-titânia apresentaram uma transmitância máxima na região do infravermelho (IR) muito semelhante a sílica pura. Em particular o vidro de SiO₂-TiO₂ contendo ~0,4 % em massa de TiO₂ apresentou também uma transmitância na região do visível semelhante a sílica pura. Todos as amostras apresentaram na região do IR duas absorções, uma mais intensa em ~2750 nm (~ 4306,6 cm⁻¹) e outra mais suave em ~2322 nm (~3636,4 cm⁻¹), na qual correspondem a absorção de grupos hidroxilas (DAVIS, 1996). No caso das amostras de sílica-tiânia observamos uma menor intensidade da banda 2750 nm, essa diferença é atribuída ao processo de dopagem utilizar os grupos hidroxilas superficiais como agentes ligantes, o que conseqüentemente causa uma diminuição na quantidade final destes grupos.

Na região do UV (100 - 400 nm) é possível visualizar uma queda acentuada da transmitância para as amostras de sílica-titânica quando comparada à sílica pura. Para o comprimento de onda de corte total (transmitância igual a zero) as amostras apresentaram um descolamento suave do ponto de absorção total, conforme observado na Figura 5.14(b). De acordo com a literatura, a forte absorção da luz no comprimento de onda próximo a 250 nm (6,2

eV), em ambas as amostras de sílica titânia, indica a formação do titânio com valência 4+ (ZHENAN, 1982). Já a absorção na faixa de 355 – 620 nm (3,5 – 2,0 eV) observada para a amostra contendo 4 % em massa de TiO_2 , indica de acordo com Kazuaki (2004), a formação de átomos de Ti com valência 3+. Esse estado de valência caracterizada uma tendência a formação de “clusters” de titânia no material, essa tendência é favorecida através do aumento da concentração de TiO_2 . (KAZUAKI, 2004).

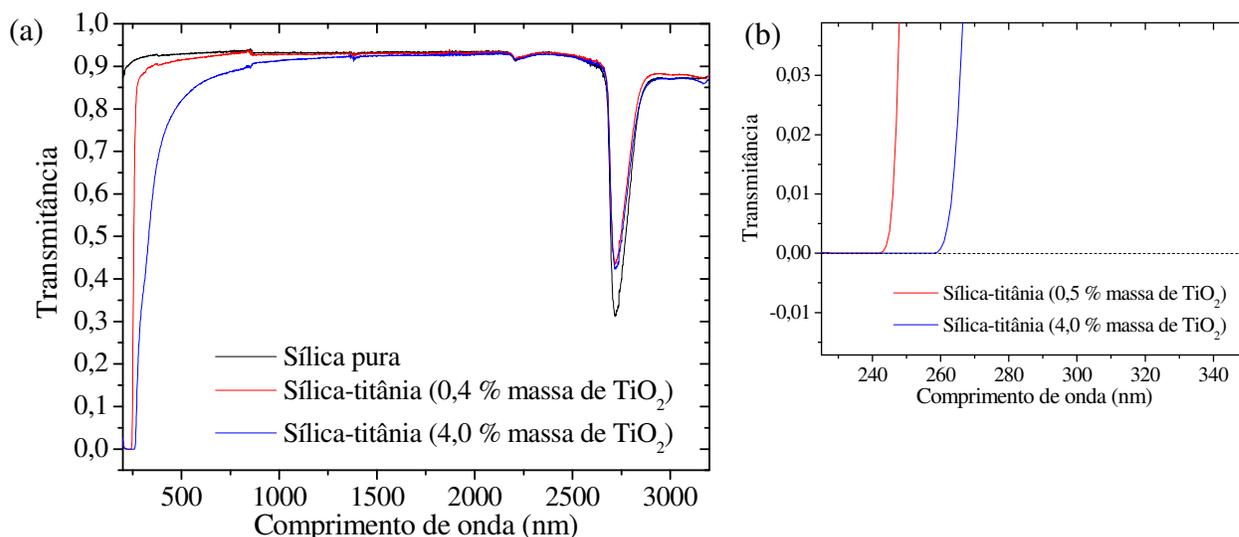


Figura 5.14: (a) Espectro de transmitância para amostras de sílica e sílica-titânia contendo 0,5% e 4 % em massa de TiO_2 . Em (b) o detalhe da região na qual há absorção total da luz para as amostras de sílica-titânia.

5.3 Efeitos dos Parâmetros VAD

Nesta sub-seção, focaremos nossos estudos nos efeitos causados pela variação do parâmetro VAD razão $\text{H}_2\text{-O}_2$ sob as propriedades físicas e estruturais do material. Neste caso, todas as preformas utilizadas foram dopadas sob mesma condição, conforme Tabela 4.1.

5.3.1 Condições física da preforma porosa: Densidade média

A variação da razão H_2/O_2 apresenta diversos efeitos sobre a fabricação da preforma porosa, uma vez que esta não altera apenas a temperatura da chama, mas também a temperatura na superfície da preforma porosa durante a sua deposição. A Figura 5.15 mostra a densidade média da preforma porosa e temperatura na base em função da razão H_2/O_2 . O aumento na densidade da preforma proporcional a razão H_2/O_2 é atribuída principalmente aos efeitos de

coalescência das nanopartículas de sílica e a formação de aglomerados, estes efeitos ocorrem tanto na formação da nanopartícula ao longo da chama como após a sua deposição, uma vez que a região inferior da preforma porosa está em contato direto com chama.

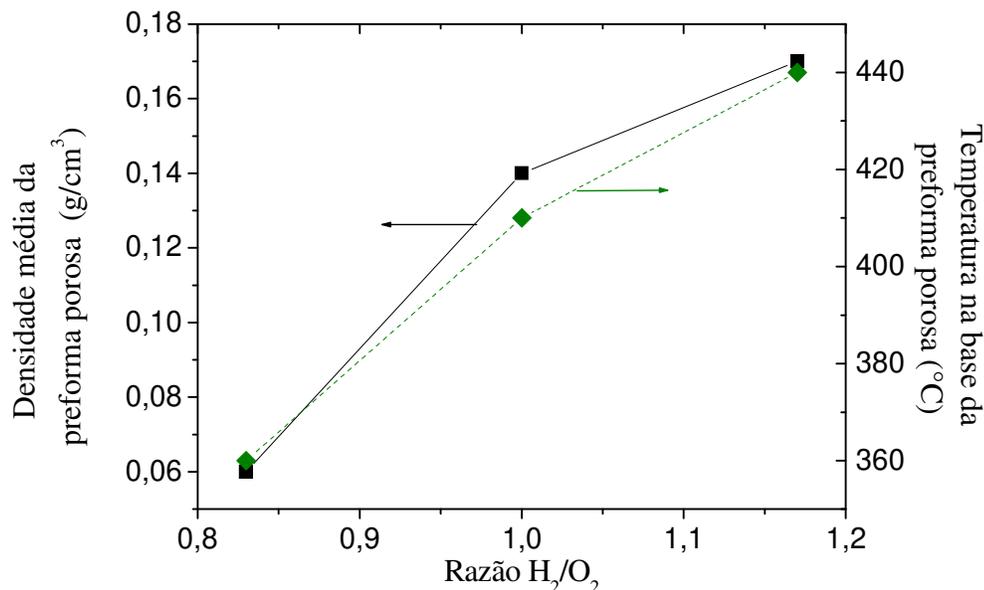


Figura 5.15: Densidade média e temperatura na base da preforma porosa em função da razão H₂/O₂.

5.3.2 Perfis de dopagem

Deste modo, três preformas porosas sintetizadas com a razão H₂/O₂ variando entre 0,83 e 1,17, foram dopadas sob a mesma condição ALD, conforme Tabela 4.1. Na Figura 5.16, temos ilustrado o perfil de dopagem para estas amostras. Podemos observar que o formato dos perfis das amostras de preformas porosas fabricadas sob maior razão H₂/O₂ (maior densidade) são relativamente similares quando comparados com o perfil de preforma fabricada sob menor razão (menor densidade).

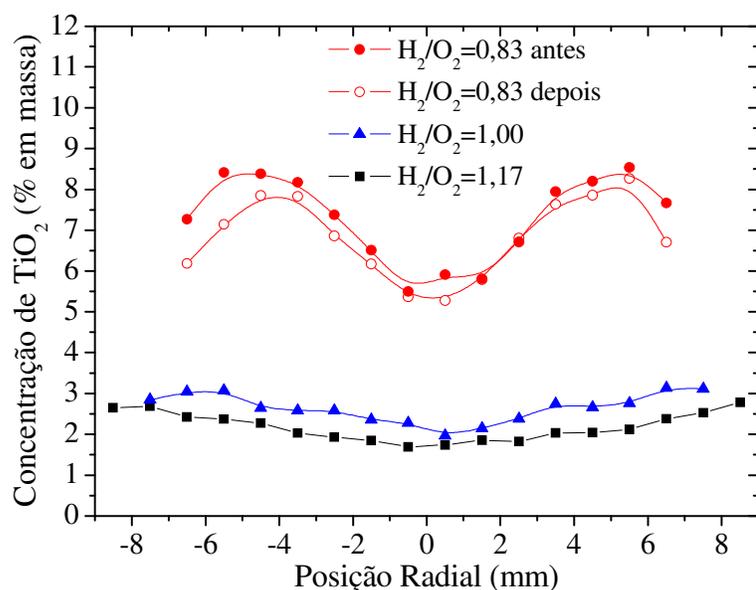


Figura 5.16: Perfil de dopagem das amostras de preformas porosas fabricadas sob diferentes razões H_2/O_2 . Para a amostra com razão $H_2/O_2=0,83$, temos ilustrado o perfil antes e depois do tratamento térmico de fusão superficial.

De acordo com a Figura 5.17, para maiores razões H_2/O_2 temos que a concentração média e o desvio padrão de TiO_2 também são similares, sofrendo uma mudança brusca para preforma fabricada sob menor razão. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que chamadas com menores razões H_2/O_2 levam a formação de nanopartículas de menor tamanho, assim temos uma maior quantidade de grupos silanóis por unidade de volume. Além disso, para menores razões H_2/O_2 a temperatura na superfície da preforma porosa durante sua deposição é menor, conseqüentemente, o efeito de condensação dos grupos silanóis vicinais e geminais em siloxanos também será menor.

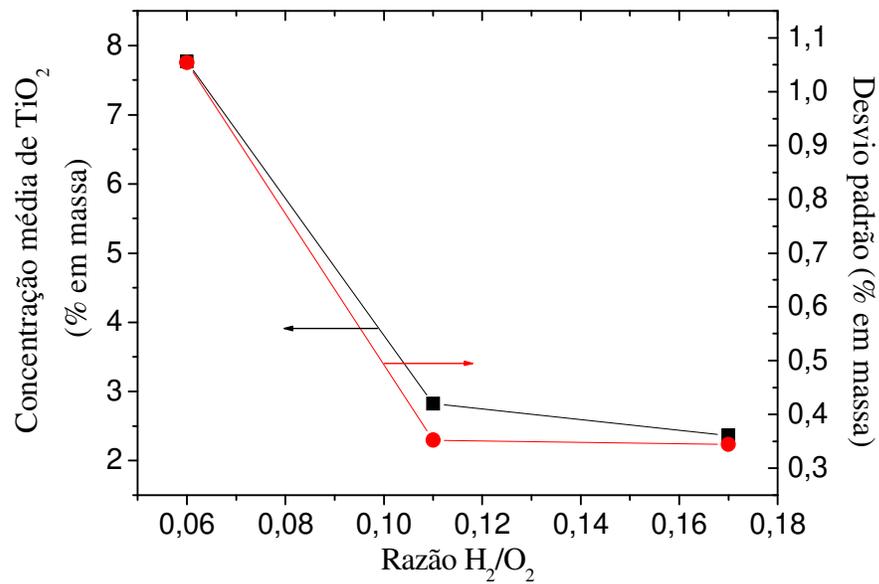


Figura 5.17: Concentração média de TiO_2 e desvio padrão em função da razão H_2/O_2 .

5.3.1 Tratamento térmico de fusão superficial

Após a consolidação feita a $1400\text{ }^\circ\text{C}$, a amostra da preforma porosa de baixa densidade se encontrava completamente opaca e com uma tonalidade azulada, conforme mostra a fotografia da Figura 5.18(a). Medidas de difração de raios-X (Figura 5.18(b)) indicaram a presença de cristais de anatásio ($2\theta=25,4^\circ$) e rutilo ($2\theta=27,5^\circ$) na amostra, sendo esta última fase em menor quantidade.

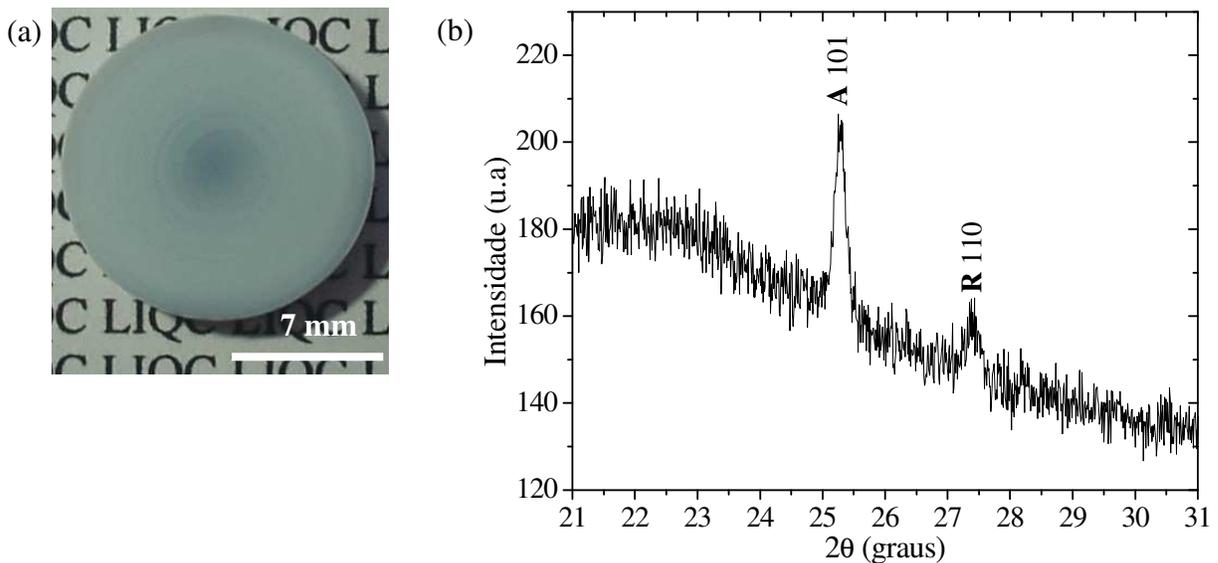


Figura 5.18: (a) Fotografia e (b) difratograma de raios-X da amostra de densidade $0,06\text{ g/cm}^3$ antes do tratamento térmico de fusão superficial.

A amostra foi então submetida a um tratamento térmico de fusão superficial ($\sim 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizando uma chama de pré-mistura de hidrogênio. Após o tratamento, o material ficou totalmente transparente, conforme mostra a Figura 5.19(a). Além disso, o difratograma da Figura 5.19(b) indicou que o material estava completamente amorfo. Ao analisarmos a distribuição radial do dopante notamos que o material após o tratamento térmico manteve o mesmo perfil, conforme mostra a Figura 5.16. Estes resultados sugerem que as fases cristalinas observadas anteriormente foram completamente solubilizadas na estrutura da sílica, corroborando para o fato de que a segregação ocorre pelo efeito de saturação local e que a solubilização destas fases segregadas é uma função da temperatura de tratamento térmico.

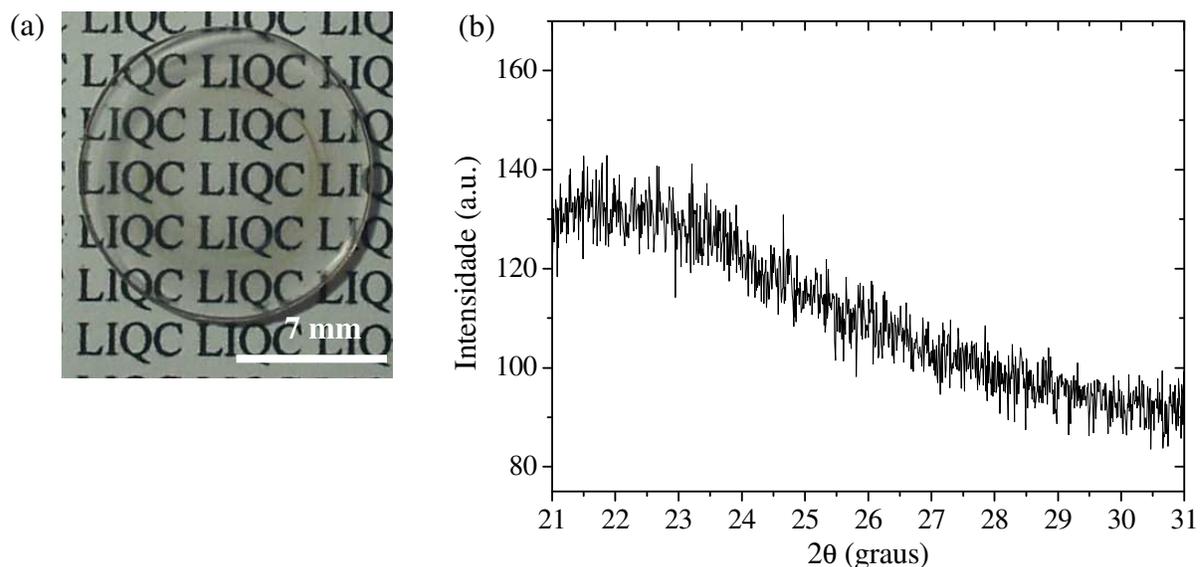


Figura 5.19: (a) Fotografia e (b) difratograma de raios-X da amostra de densidade $0,06\text{ g/cm}^3$ após o tratamento térmico de fusão superficial.

Capítulo 6: Conclusões

Referente à instrumentação científica, conseguimos com sucesso projetar e implementar uma câmara ALD adaptada a dopagem de preformas porosas VAD. Além disso, desenvolvemos uma metodologia própria para o processo de dopagem com excelente controle dos parâmetros de processo e segurança quanto ao entupimento de linha e vazamento de vapores corrosivos.

Com relação ao processo de fabricação e caracterização das amostras, observamos que a dopagem feita sob temperatura ambiente (temperatura da câmara) favorece um perfil de formato parabólico (constante), pois acarreta na condensação do precursor sob a superfície da preforma porosa. Por outro lado, a dopagem feita a 90 °C demonstrou que esta temperatura é suficiente para inibir o efeito de condensação e conseqüentemente favorecer a formação de um perfil de dopagem constante.

Para 1 ciclo ALD, foi possível obter um material dopado de baixa concentração (~0,4 % massa TiO₂) com um perfil altamente constante, o que atualmente ainda era um desafio na fabricação de vidros por métodos convencionais. Além disso, através do aumento do número de ciclos, foi possível gradativamente elevar a concentração do dopante no material com a taxa de 0,75 % em massa de TiO₂/ciclo nos 4 primeiros ciclos a 90 °C. Preformas porosas de maior densidade apresentaram uma maior tendência à formação de um perfil mais constante, sendo que preformas de menor densidade apresentaram uma maior concentração média de TiO₂ para o mesmo número de ciclos.

O desenvolvimento deste trabalho proporcionou inovação para a área de tecnologia de fabricação de vidros e componentes fotônicos, viabilizando a fabricação de vidros dopados com boa homogeneidade e transmitância através da sinergia inédita das técnicas VAD e ALD.

Sugestões para trabalhos futuros

Instrumentação

- Implementação de um novo reator ALD com temperatura de trabalho superior a 90 °C;
- Automação do processo de dopagem.

Fabricação

- Dopagem de preformas porosas com maior número de ciclos ALD (maior que 4);
- Dopagem de preformas porosas com temperaturas intermediárias a ambiente e 90 °C , além de temperaturas superiores a 90 °C;
- Dopagem de preformas porosas com densidades intermediárias a 0,06 e 0,11 g/cm³;
- Dopagem de preformas porosas com outros precursores, tais como: GeCl₄/H₂O, AlCl₃/H₂O, PCl₃/H₂O, VOCl₃/H₂O, ZnCl₂/H₂O, SnCl₄/H₂O, TaCl₅/H₂O, etc;
- Consolidação com temperaturas superiores a 1400 °C e também sob outras atmosferas.

Caracterização

- Estudos sobre devitrificação através de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA);
- Caracterização do tamanho e morfologia das nanopartículas da preformas porosas em função das condições de deposição através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Referências bibliográficas

- AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. O Uso de Sílica Gel Organofuncionalizada como Agente Sequestrante para Metais. **Química Nova**, v.23, n.4, p.496-503, 2000.
- ARAKAWA, M.; KUSHIBIKI, J.; OHASHI, Y.; SUZUKI, K. Accurate calibration line for super-precise coefficient of thermal expansion evaluation technology of TiO₂-doped SiO₂ ultra-low-expansion glass using the line-focus-beam ultrasonic material characterization system. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1 - Regular Papers Brief Communications & Review Papers**, v.45, n.5B, p.4511-4515, 2006.
- ASGHAR, M.H.; SHOAI, M.; PLACIDO, F.; NASEEM, S. Modeling and preparation of practical optical filters. **Current Applied Physics**, v.9, n.5, p.1046-1053, 2009.
- BEST, M.F.; CONDRATE, R.A. A Raman Study of TiO₂-SiO₂ Glasses Prepared by Sol-Gel Processes. **Journal of the Materials Science Letters**, v.4, p.994-998, 1985.
- BIHUNIAK, P.P.; CONDRATE, R.A. Effects of Preparation History on TiO₂-SiO₂ Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v.68, n.8, p.110-112, 1981.
- BLITZ, J.P. Reactions of titanium tetrachloride with modified silica gel surfaces studied by diffuse reflectance FT-IR spectroscopy. **Colloids and Surface**, v.63, n.1-2, p.11-19, 1992.
- BOLIS, V.; FUBINI, B.; MARCHESE, L.; MARTUA, G.; COSTA, C. Hydrophilic and hydrophobic sites on dehydrated crystalline and amorphous silicas. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v.87, p.497-505, 1991.
- CHAIMBERG, M.; COHEN, Y.J. A Note on the Silylation of Inorganic Oxide Supports. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.134, p.576-579, 1990.
- CHUANG, I-S.; MACIAL, G.E. A Detailed Model of Local Structure and Silanol Hydrogen Bonding of Silica Gel Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.101, n.16, p.3052-3064, 1997.
- CLASEN, R.; MANGOLD, H.; DELLER, K.; SCHNEIDER, G.; WAGNER, C. **Process for producing SiO₂-TiO₂ glasses having a low coefficient of thermal expansion**, US 6796143, 28 Sept. 2004.
- COBLE, R.L. Sintering Crystalline Solids I. Intermediate and Final Stage Diffusion Models. **Journal of Applied Physics**, v.32, n.5, p.787-793, 1961.
- D'ORAZIO, A.D.; SARIO, M.; MESCIA, L.; PETRUZZELLI, V.; PRUDENZANO, F.; CHIASERA, A.; MONTAGNA, M.; TOSELLO, C.; FERRARI, M. Design of Er³⁺ doped SiO₂-TiO₂ planar waveguide amplifier. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.322, p.278-283, 2003.

- DAVIS, K.M.; AGARWALA A.; TOMOZAWA, M.; HIRAO K. Quantitative infrared spectroscopic measurement of hydroxyl concentrations in silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.203, p.27-36, 1996.
- DAVIS Jr, C.L.; HRDINA, K.E.; SABIA, R.; STEVENS, H. **Extreme ultraviolet soft X-Ray projection lithographic method and mask devices**, US. 6576380, 10 Jun. 2003.
- DENG, Z., BREVAL, E., PANTANO, C.G. Colloidal sol/gel processing of ultra-low expansion TiO₂/SiO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.100, n.1-3, p.364-370, 1988.
- FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension. **Journal of Physics (Moscow)**, v.9, n.5, p.385-391, 1945.
- FUJIWARA, Eric; ONO, Eduardo; SUZUKI, Carlos Kenichi. Simulation study of deposition parameters for elliptical-shaped preforms by VAD for polarization-maintaining fibers. In: 1st Workshop on Specialty Optical Fibers and Their Applications (WSOF2008), 2008, São Pedro, **AIP Conference Proceeding**, p.145-148.
- GEORGE, S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview. **Chemical Reviews**, v.110, n.1, p.111-131, 2010.
- GU, W.; TRIPP, C.P. Role of Water in the Atomic Layer Deposition of TiO₂ on SiO₂. **Langmuir**, v.21, n.1, p.211-216, 2005.
- GUSKEN, E.; MONTESCOZ, R.E.; RAIZER, K.; TAKEISHI, R.T.; SOUZA, H.G.E.; MEIRELLES, B.M.; RODRIGUES, M.T.M.; ROSSELL C.E.V.; SUZUKI, C.K. Quality and productivity improvements of bioethanol production by using an on-line optical fiber sensor system. In: V Workshop Internacional Brasil – Japão, 2007, Campinas. **Anais V Workshop Internacional Brasil – Japão**, Universidade Estadual de Campinas.
- HAIR, M.L., HERTL, W. Chlorination of silica surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v.77, n.17, p.2070-2075, 1973.
- HRDINA, K. E. & SABIA, R. **Method of making silica-titania extreme ultraviolet elements**, US. 0045318, 11 Mar. 2004.
- HIRANO, R.; HIRONO, M.; OGAWA, R.; KIKUIRI, N.; TAKAHARA, K.; HASHIMOTO, H.; SHIGEMURA, H. Study of advanced mask inspection optics with super-resolution method for next-generation mask fabrication. In: Metrology, inspection, and process control for microlithography XXIII, 2009, San Jose, **Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering**.
- ILER, R.K. **The Chemistry of Silica Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry**, New York: John Wiley & Sons, 1979. 304p.
- IZAWA, T. Early days of VAD process. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v.6, n.6, p.1220-1227, 2000.

- IZAWA, T.; SUDO S. **Optical Fibers: Materials and Fabrication**. Tokyo: KTK Scientific Publishers, 1987. 186p.
- JAL, P.K.; PATEL, S.; MISHRA, B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, v.62, 1005-1028, 2004.
- KAI, T.; SUMA, Y.; ONO, S.; YAMAGUCHI, T.; NAKAO, S. Effect of the pore surface modification of an inorganic substrate on the plasma-grafting behavior of pore-filling-type organic/inorganic composite membranes. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.44, n.2, p.846-856, 2006.
- KAZUAKI, Y.; MORIMOTO, Y. Optical absorption properties of TiO₂-doped silica glass in UV-VUV region, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.349, p.120-126, 2004.
- KELLY, S.; POLLAK, F.H.; TOMKIEWICZ, M. Raman Spectroscopy as a Morphological Probe for TiO₂ Aerogels. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.101, p.2730-2734, 1997.
- KISELEV, A.V. The structure of silicic acid gels. **Kolloidnyi Zhurnal**, v.2, p.17-26, 1936.
- KUSHIBIKI, J.; ARAKAWA, M.; OHASHI, Y.; SUZUKI, K. Evaluation method of TiO₂-SiO₂ ultra-low-expansion glasses with periodic striae using the LFB ultrasonic material characterization system. **IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control**, v.53, n.9, p.1627-1636, 2006.
- KUSHIBIKI, J.; ARAKAWA, M.; UEDA, T.; FUJINOKI, A. Homogeneous TiO₂-SiO₂ ultralow-expansion glass for extreme ultraviolet lithography evaluated by the line-focus-beam ultrasonic material characterization system. **Applied Physics Express**, v.1, n.8, p.087002, 2008.
- LU, J.; KOSUDA, K.M.; DUYNE, R.P.V.; STAIR, P.C. Surface Acidity and Properties of TiO₂/SiO₂ Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition: UV-visible Diffuse Reflectance, DRIFTS, and Visible Raman Spectroscopy Studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n.28, p.12412-12418, 2009.
- LUKOWIAK, A.; DYLEWICZ, R.; PATELA, S.; STREK, W.; MARUSZEWSKI, K. Optical properties of SiO₂-TiO₂ thin film waveguides obtained by the sol-gel method and their applications for sensing purposes. **Optical Materials**, v.27, n.9, p.1501-1505, 2005.
- LOCHMULLER, C.H.; KERSEY, M.T. Effect of thermal pretreatment on the surface reactivity of amorphous silica. **Langmuir**, v.4, n.3, p.572-578, 1988.
- MINEHAN, W.T., MESSING, L., PANTANO, C.G. Titania-silica glasses prepared by sintering alkoxide derived spherical colloids, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.108, p.163-168, 1989.
- MURATA, H. Handbook of Optical Fibers and Cables. In: **Optical Fibers**. New York: Marcel Dekker Inc., 1988. cap. 2, p.15-37.

- NIED, H.F.; RUDMANN, A.A. Temperature induced distortions in space telescope mirrors. In: 31st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit (AIAA), 1993, Reno, **Paper of Aerospace Sciences Meeting and Exhibit**.
- NORIN, L.; VANIN, E.; SOININEN, P.; PUTKONEN, M. Atomic Layer Deposition as a New Method for Rare-Earth Doping of Optical Fibers. In: Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), 2007, Baltimore, **Paper of Conference on Lasers and Electro-Optics (CTuBB5)**.
- NUNES, Cláudia. **Propriedades estruturais do material vítreo sílica-titânia produzido pelo método do aerosol em chama**. 2008. 62p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- ONO*, Eduardo. **Desenvolvimento de tecnologia para produção de materiais à base de sílica-titânia**. 2008. 58p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- ONO**, E.; GUSKEN, E.; SANTOS J.S.; SUZUKI, C.K. Heavy titania doping of silica glass optical fiber for fuel concentration sensing. In 2nd International Congress on Ceramics (ICC2), Verona, **Proceeding of International Congress on Ceramics**, 29 June 2008.
- PAPIRER, E. **Adsorption on silica surfaces**. France: CRC Press, 2000. 774p.
- PARKER, A. Extreme ultraviolet lithography: Imaging the future, **Livermore National Laboratory Science and Technology Review**, pp. 1-9, 1999.
- PRADO, A.G.S.; FARIA, E.A.; PADILHA, M.P. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia **Química Nova**, v.28, n.3, p.544-547, 2005.
- PUURUNEN, R.L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process **Journal of Applied Physics**, v.97, n.12, p.121301-121352, 2005;
- RAJALA, V.M.; SOININEN, H.P.; NIINISTO, V.L.; PUTKONEN, E.M.; PIMENOFF, H.J.; PAIVASAARI, E.J. **Method for Doping Material and Doped Material**, US 2007/0218290A1, 06 Jan 2007.
- SANADA, K.; SHIOTA, T.; INADA, K. Studies of the chemical kinetics on the vapor phase axial deposition method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.188, n.3, p.275-284, 1995.
- SANDSTROM, D.R.; LYTLE, F.W.; WEI, P.S.P.; GREGOR, R.B.; WONG, J.; SCHULTZ, P. Coordination of Ti in TiO₂-SiO₂ glass by X-Ray absorption spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.41, p.201-207, 1980.
- SANTOS*, J.S.; ONO, E.; GUSKEN, E.; SUZUKI, C.K. Correlation study between VAD preform deposition surface and germanium doping profiles. **Journal of Lightwave Technology**, v.24, n.2, p.831-837, 2006.

- SANTOS**, J.S.; ONO, E.; SUZUKI, C.K. Automation for monitoring of the refractive index profile of vapor-phase-deposited soot preforms for optical fiber. **Review of Scientific Instruments**, v.77, n.5, p.055106(1-8), 2006.
- SANTOS, J. S.; ONO, E.; SUZUKI, C.K. Effect of the nanostructure control on the novel optical properties of silica photonic glass synthesized by VAD method, **Materials Science Forum (Advanced Materials Forum V)**, v.636-637, pp.361-368, 2010.
- SCHERER, G.W. Sintering of low-density glasses .1. Theory. **Journal of the American Ceramic Society**, v.60, n.5-6, p.236-239, 1977.
- SCHULTZ, P.C. Binary Titania-Silica Glasses Containing 10 to 20 Wt% TiO₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v.59, n.5-6, p.214-219, 1976.
- SEKIYA, Edson Haruhico. **Estudo do processo de deposição e consolidação da preforma de sílica vítrea para fibras ópticas pelo método VAD**. 2001. 109p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- SEKIYA, E.H.; TORIKAI, D.; GUSKEN, E.; OGATA, D.Y.; CUEVAS, R.F.; 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.
- SHELBY, J.E. Fictive temperature and density of doped vitreous silica. **Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v.50, n.1, p.7-14, 2009.
- SHIBUYA, M. Resolution enhancement techniques for optical lithography and optical imaging theory. **Optical Review**, v.4, n.1B, p.151-160, 1997.
- SHIMIZU, H.; TORIKAI, D.; SUZUKI C.K. VPD burner technology for optical fiber preform deposition. In: First workshop on QITS: Materials Life-cycle and sustainable development, 1998, Campinas. **Proceedings of the First workshop on QITS: Materials Life-cycle and sustainable development**. Universidade Estadual de Campinas.
- SHIMODAIRA, N.; SAITO, K.; SEKIYA, E.H.; IKUSHIMA, A.J. Microscopic structural changes of SiO₂ glasses as a function of temperature investigated by in situ Raman spectroscopy. **Physical Review B**, v.73, p.214206, 2006.
- SUZUKI, C.K.; TORIKAI, D.; SEKIYA, E.H.; ONO, E. **Processo de automação para fabricação de preforma porosa para fibra óptica**, INPI BR PI0203755, 12 Jul 2002.
- SUZUKI, C.K.; GUSKEN, E.; MERCADO, A.C.; FUJIWARA, E.; ONO, E. **Sistema de sensoriamento óptico para combustíveis líquidos**, INPI PI0703260-9, 14 Ago. 2007.
- VILAR, Rossana Borges Cavalcante. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico**. 2007. 96p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- WADELL, T.G.; LEYDEN, D.E.; BELLO, M.T. The nature of organosilane to silica-surface bonding. **Journal of the American Chemical Society**, v.103, n.18, p.5303-5307, 1981.
- ZHENAN, G. Spectroscopic properties of doped silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.52, n.1-3, p.337-345, 1982.
- ZHU, D.; KOSUGI, T. Thermal conductivity of $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.202, pp.88-92, 1996.
- ZHURAVLEV, L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. **Langmuir**, v.3, n.3, p.316-318, 1987.

Trabalhos publicados (2009– 2010)

Artigos aceitos para publicação em periódicos

MANFRIM T.P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M.F.M., BOERY M..N.O., SANTOS J.S., SUZUKI C.K., A method to synthesize SiO₂-TiO₂ glasses based on the synergy between VAD and ALD techniques: study of TiO₂ doping profile along radial direction, *Optical Materials*.

SANTOS J.S., ONO E., FUJIWARA E., MANFRIM T.P., SUZUKI C.K., Control of optical properties of silica glass synthesized by VAD method for photonic components, *Optical Materials*.

Artigos submetidos em periódicos

MANFRIM T.P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M.F.M., BOERY M..N.O., SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Influence of Temperature and Heating Time on Growth Rate and Phase Transition of Titania Nanocrystals Embedded in Amorphous Silica, *Materials Research*.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

MANFRIM T.P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M.F.M., BOERY M..N.O., SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Influência da temperatura e tempo de tratamento térmico no crescimento e transformação de fase de nanocristais de titânia embebidos em matriz de sílica amorfa. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.

BOERY M.N.O., ONO E., MANFRIM T.P., SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Nanoestrutura de dióxido de titânio: controle do tamanho de cristalitos e teor das fases polimórficas. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.

Resumos publicados em anais de congressos

MANFRIM T.P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M.F.M., BOERY M..N.O., SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Study of doping profile of silica-titania glasses synthesized by the synergy of VAD and ALD techniques. In: 22nd International Congress on Glass, 2010, Salvador-BA.

MANFRIM T.P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M.F.M., BOERY M.N.O., SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Influência da temperatura e tempo de tratamento térmico no crescimento e transformação de fase de nanocristais de titânia embebidos em matriz de sílica amorfa. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.

ONO E., BOERY M.N.O., **MANFRIM T.P.**, SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Study of the crystallization mechanism of silica-titania binary system for high refractive index glass production. In: 22nd International Congress on Glass, 2010, Salvador-BA.

SANTOS J.S., ONO E., **MANFRIM T.P.**, BOERY M.N.O., SUZUKI C.K., Control of ultraviolet transparency of silica glass synthesized by vapor-phase method. In: 22nd International Congress on Glass, 2010, Salvador-BA.

BOERY M.N.O., ONO E., **MANFRIM T.P.**, SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Flame aerosol nanostructured titanium dioxide for coating: a control of crystallite size and fase by oxy-hydrogen flame. In: 22nd International Congress on Glass, 2010, Salvador-BA.

BOERY M.N.O., ONO E., **MANFRIM T.P.**, SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Nanoestrutura de dióxido de titânio: controle do tamanho de cristalitos e teor das fases polimórficas. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.

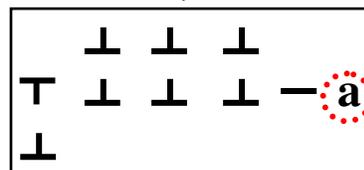
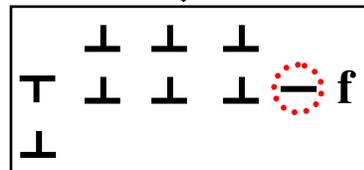
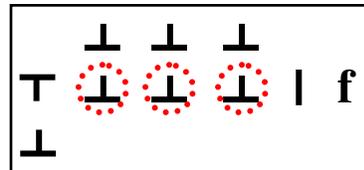
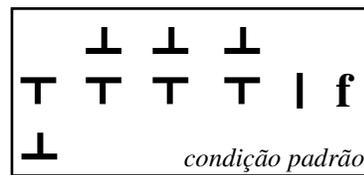
FUJIWARA E., ONO E., **MANFRIM T.P.**, SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Measurement of sucrose and ethanol concentrations in process streams and effluents of sugarcane bioethanol industry by optical fiber sensor. In: 21st International conference on optical fiber sensors, Ottawa, Canada. (*Aceito*).

Participação em eventos

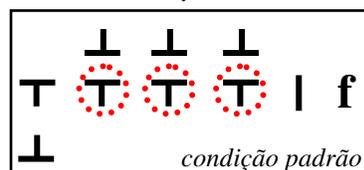
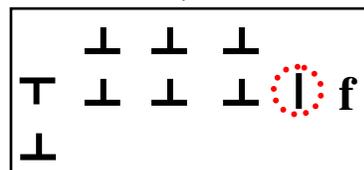
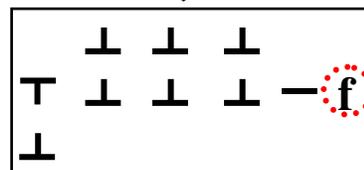
22nd International Congress on Glass (ICG), 2010, Salvador-BA

19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP

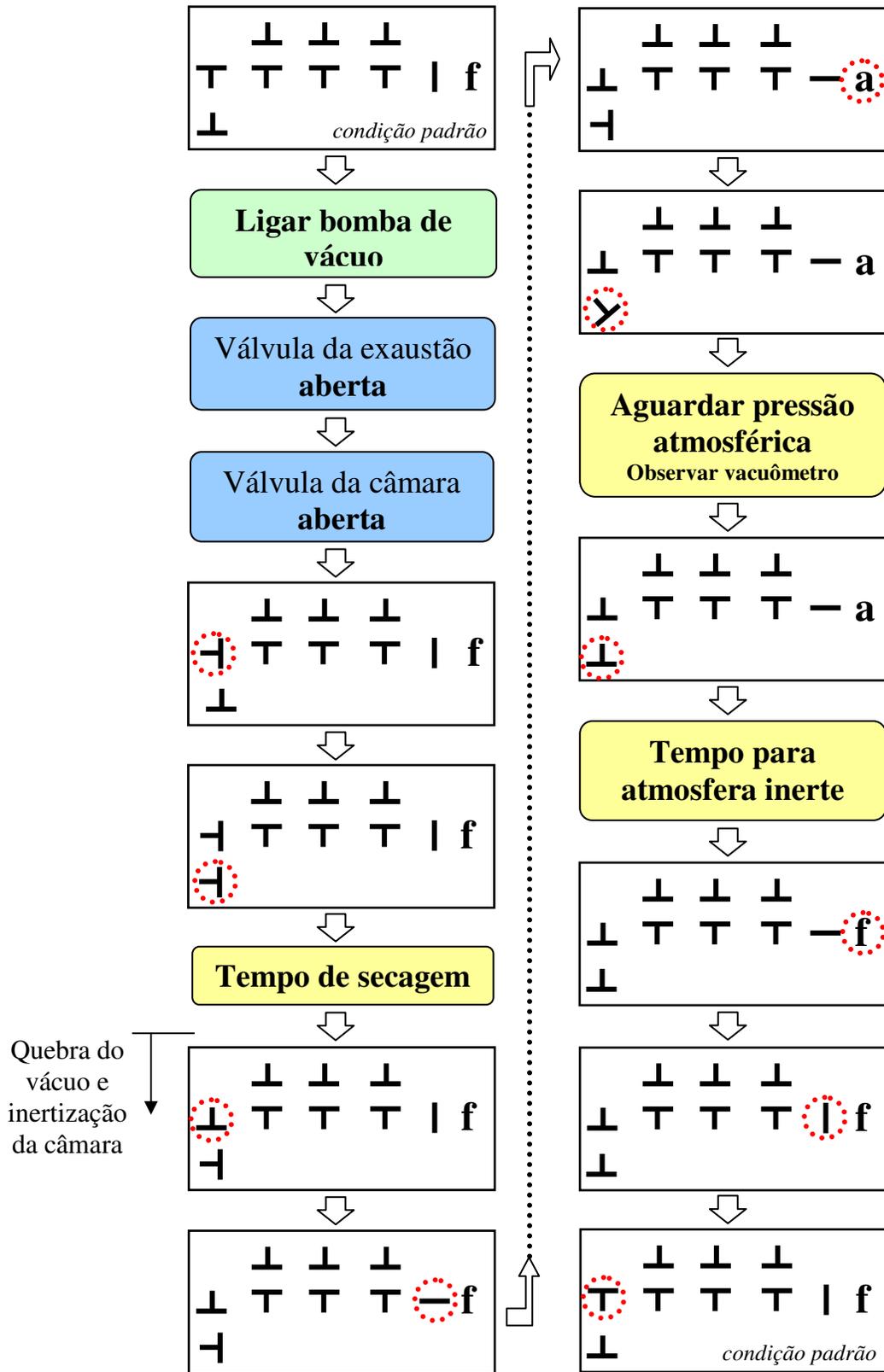
Limpeza do interior da câmara



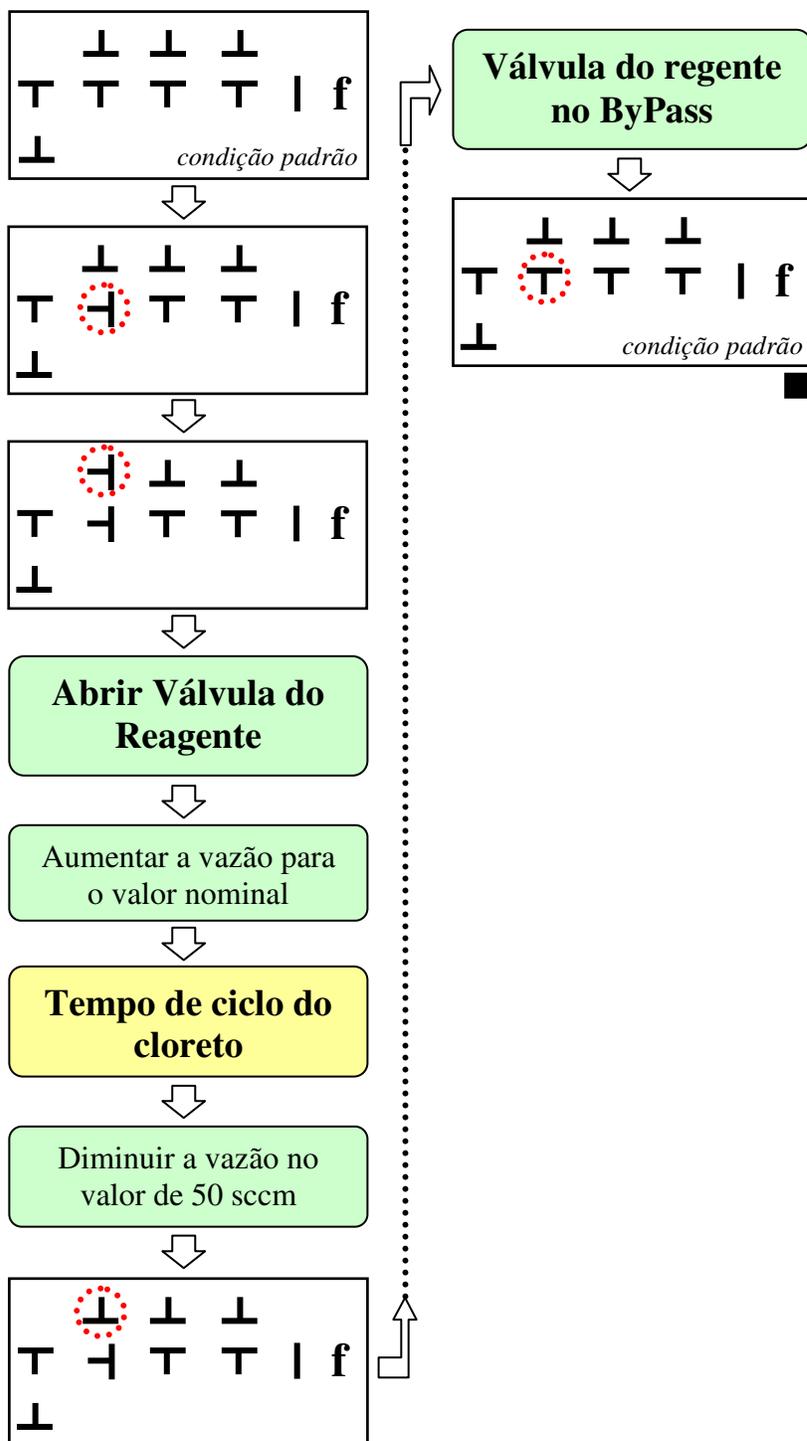
Tempo de limpeza



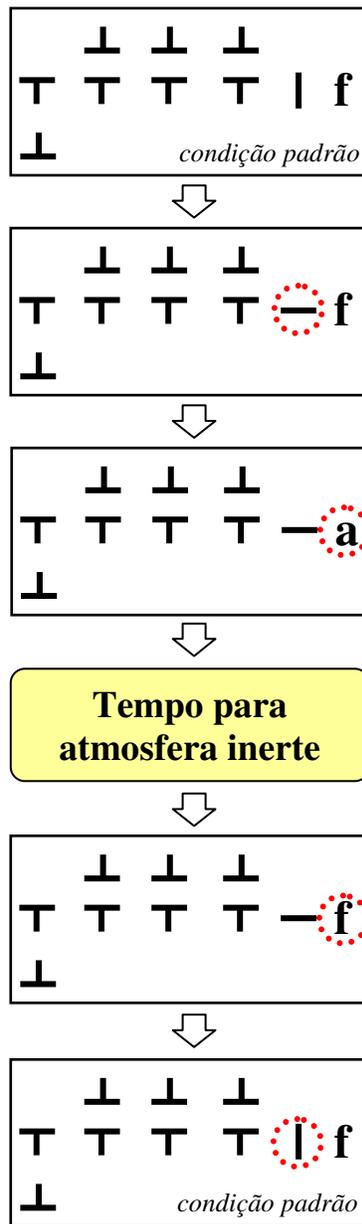
Secagem da Preforma Porosa



Fluxo dos Reagentes ($TiCl_4$ e H_2O)



Limpeza grosseira da câmara



Limpeza fina da câmara

