

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Mayo 2007, Vol. 5, N°1, pp. 893-902

Evaluación de heterogeneidades nanométricas en preforma de sílice para fibra óptica por dispersión de Rayos-X a bajo ángulo

Elvira L. Zeballos-Velásquez

Instituto de Investigación, Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, **Perú.**
e-mail: ezeballosv@unmsm.edu.pe

recibido: 03.03.07

revisado: 15.03.07

publicado: 31.05.07

Citation of the article;

E. L. Zeballos-Velásquez, Evaluación de heterogeneidades nanométricas en preforma de sílice para fibra óptica por dispersión de Rayos-X a bajo ángulo, Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2007, Vol.5, N°1, pp 893-902

copyright ©BUAP 2007

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

Evaluación de heterogeneidades nanométricas en preforma de sílice para fibra óptica por dispersión de Rayos-X a bajo ángulo

Elvira L. Zeballos-Velásquez

Instituto de Investigación, Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, **Perú.**
e-mail: ezeballosv@unmsm.edu.pe

recibido: 03.03.07

revisado: 15.03.07

publicado: 31.05.07

Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., Vol. 5, N° 1, pp. 893-902

RESUMEN

Fue realizado un estudio estructural de preforma porosa de sílice vítrea "soot", preparada por la técnica VAD, una de las más avanzadas por la uniformidad y alta eficiencia en la deposición de la sílice en relación a otros procesos. Los materiales estudiados fueron preparados considerando los parámetros de deposición (temperatura, razón de la mezcla de gases, distancia entre quemador y blanco, entre otros), muy importantes para la correlación con la caracterización estructural. Adicionalmente, realizamos un estudio de las heterogeneidades y de los cambios estructurales producidos en las muestras debido al tratamiento térmico.

La fluctuación de la densidad en las partículas soot fue observada por SAXS. El cambio en la intensidad SAXS en función del tratamiento térmico es atribuido al efecto de sinterización o colapso de microporos u otros defectos dentro de las partículas soot. En todas las muestras estudiadas el tamaño medio de las heterogeneidades, de dimensiones nanométricas, resultó casi constante (~9.5nm) en términos de radio de giro, Rg.

Palabras clave: SAXS, sílice.

1 Introducción

Un estudio de la sílice vítrea porosa preparada por la técnica VAD (“Vapor-Phase axial Deposition”) fue realizado con el propósito de evaluar el efecto de las condiciones de deposición, tanto como el efecto de la temperatura en la densidad del material, en el esfuerzo de ampliar el conocimiento sobre este material y producir sílice de alta pureza. La evaluación es realizada a partir de medidas SAXS (Small Angle X-ray Scattering) que proporcionan información sumamente importante para determinar los factores dominantes en la deposición y, por lo tanto, en la calidad de la preforma.

Seguidamente presentamos la metodología aplicada, tanto en relación a la tecnología de deposición como de las técnicas de caracterización aplicadas.

2 Tecnología VAD

La tecnología VAD^[1] es un proceso avanzado de deposición de sílice vítrea de alta pureza de gran interés en la fabricación de fibras ópticas de bajísima atenuación, fibras ópticas con efecto no-lineal y dispositivos ópticos planares. Para producir preforma de alta calidad, es preciso que las condiciones de deposición tales como temperatura, tipo de quemador, tipo de gas “carrier”, razón de flujo de gas, etc., sean estables y uniformes. La gran ventaja de la tecnología VAD es la uniformidad y alta eficiencia en la deposición de sílice en relación a otros procesos.

La sílice vítrea es el principal material para la fabricación de la fibra óptica, que necesita presentar baja concentración de hidroxilo debido a su influencia en la resistencia mecánica y transmisión óptica. Diversos estudios sobre la sílice vítrea han reportado la dependencia de sus propiedades con el método y condiciones de preparación. Las propiedades fundamentales de sólidos vítreos, como viscosidad y densidad dependen principalmente del orden a corto y medio alcance de los átomos constituyentes del material; en la presencia de dopantes, estas propiedades y el índice de refracción son afectados.

El proceso VAD tiene tres etapas: a) deposición de la preforma porosa (“soot”); b) deshidratación para eliminar las impurezas, principalmente OH; c) consolidación, que consiste en el colapso de los poros cerrados, lo que termina dando total transparencia a la preforma.

En el proceso de deposición, existen factores que son fundamentales para la obtención de la preforma porosa, tales como temperatura de deposición, el tipo de quemador utilizado, razón de mezcla de H₂/O₂, velocidad de los gases, velocidad de subida del blanco, tasa de flujo de SiCl₄, distancia entre quemador y blanco, etc.^[2] Estas variables son fundamentales para la determinación de la morfología de las partículas y el tipo de agregación.

En relación al proceso de formación del soot, se considera que la reacción de precursores químicos produce núcleos de sílice que colisionan a través de movimiento Browniano y dependiendo de las condiciones, puede haber colisión formando partículas mayores o adhesión, formando agregados y aglomerados.^[3,4] Si la temperatura de la llama fuera alta, la viscosidad disminuye provocando la coalescencia de las partículas; de lo contrario, hay sólo adhesión.

La consolidación de una preforma porosa de baja densidad incluye dos etapas: la etapa de densificación del soot, donde ocurre la transición del estado de poros abiertos para el estado de poros cerrados, y la etapa de colapso de los poros cerrados.^[5] Las hipótesis que intentan explicar los mecanismos del proceso de consolidación generalmente son para condiciones isotérmicas que requieren conocer algunas propiedades tales como densidad y viscosidad para la temperatura en cuestión. El entendimiento del proceso de consolidación es muy importante para la obtención de un material altamente transparente y libre de impurezas como, por ejemplo, el OH.^[6] La uniformidad y transparencia es muy importante en la característica de atenuación de señales ópticas en la transmisión por fibras ópticas. Estas fibras son obtenidas por extracción a partir de una preforma, esta preforma debe ser estructuralmente similar a la fibra; de esta manera, la preforma se constituye en el aspecto esencial en la tecnología de fibra óptica.

En relación a la atenuación en fibras ópticas, la dispersión Rayleigh responde por aproximadamente el 75% de la atenuación, y está relacionada con las fluctuaciones en la densidad electrónica del material; sin embargo, es necesario un estudio fundamental de entendimiento del proceso de deposición y de consolidación, con el objetivo de disminuir fluctuaciones en la densidad electrónica del material y consecuentemente disminuir la pérdida por dispersión Rayleigh.^[7-10]

Informaciones importantes sobre la estructura del soot así como de las fluctuaciones en la densidad electrónica pueden ser obtenidas por Difracción y Dispersión de Rayos X. Paralelamente, procedimientos analíticos han sido usados para formular modelos de defectos consistentes con los datos de la temperatura, que comparados con los resultados experimentales proporcionan una estimativa de la estructura del material.

3 Dispersión de Rayos X a bajo ángulo (SAXS)

La dispersión de rayos X con longitudes de onda del orden de 0.1 nm se utilizan ampliamente para la caracterización estructural de la materia. Partiendo de la Ley de Bragg en la que existe una relación inversa entre el ángulo de dispersión y el tamaño del objeto dispersado ($\sin \theta \propto 1/d$), la dispersión a ángulos pequeños ($<10^\circ$) proporciona información estructural en un rango de tamaños entre 1-200 nm.^[11-14]

Considerando la dispersión a ángulos pequeños y una radiación X de vector de onda $k=2\pi/\lambda$ que interacciona con la materia, ésta experimentará una dispersión elástica en todas las direcciones por parte de los electrones, de tal forma que el vector de onda asociado cambiará en dirección pero no en su magnitud. De este modo, se define el vector de dispersión como la variación del vector de onda, cuyo módulo viene dado por

$$q = |\Delta k| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

La radiación dispersada sufrirá fenómenos de interferencia, que están determinados por el tamaño, distribución y naturaleza química de los objetos dispersantes. De este modo, la intensidad de la radiación dispersada se puede expresar como

$$I(q) = N_c \cdot P(q) \cdot S(q)$$

donde $P(q)$ es el factor de forma de la partícula que depende de la forma y tamaño de poro y de la diferencia de densidad electrónica, $\Delta\rho$, entre la partícula (en nuestro caso heterogeneidades) y el medio circundante. El factor estructural, $S(q)$, representa las relaciones estructurales entre partículas. N_c es una constante que depende del sistema y del número de partículas en la muestra. De esta forma $I(q)$ está fuertemente influenciada por la diferencia en la densidad electrónica de los diferentes componentes del sistema.

El tamaño medio de la heterogeneidad se puede estimar mediante la ecuación de Guinier que es válida para $R_g q < 1$ y que es dependiente de la forma de la partícula dispersante. Así, en el caso de partículas esféricas esta ecuación es

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

donde R_g es el radio de giro, o radio de Guinier, del objeto que produce la dispersión. El radio de giro se obtiene directamente de la pendiente de la región lineal obtenida al representar $\log I(q)$ frente a q^2 .

4 Caracterización estructural

Muestras de sílice vítrea preparadas por la técnica VAD fueron evaluadas por SAXS para determinar la relación de los parámetros de deposición con la calidad de la preforma. Seguidamente describimos brevemente el proceso de deposición de las muestras.

4.1 Proceso de deposición

La preforma de sílice vítrea fue preparada por la técnica VAD utilizando un quemador especial de sílice vítrea de 4 canales con diámetro externo de 28,5 mm. Las pequeñas partículas de sílice sintetizada por hidrólisis y oxidación de SiCl_4 dentro de la llama de H_2/O_2 , se depositan en un eje rotacional (blanco) formando un tarugo cilíndrico que crece por deposición.

Las condiciones de deposición son presentadas en la Tabla 1: ángulo α de inclinación del quemador en relación al blanco/substrato y distancia d entre ellos (col.2); razón de los gases (col. 3); temperatura media de deposición, T , (col. 4); tiempo de deposición (col. 5). Estas condiciones se mantuvieron estables durante toda la deposición, obteniéndose un tarugo uniforme con 380 mm de longitud por 40 mm de diámetro.

Tab. 1. Condiciones de deposición del tarugo poroso de sílica vítrea.

Muestra	Ángulo/Dist. [mm]	Relación H ₂ /O ₂	T media [°C]	Tiempo [min]
<u>Soot</u>				
MS1	50/15	0,89	860	240
MS2	50/15	0,89	900	240
MS3	50/20	2,56	870	240
MS4	50/15	2,56	870	240
MS5	50/10	1,46	830	240
MS6	50/25	2,56	950;850	180
MS7	50/5	2,56	930;870	180
MS8	50/20	2,00	900	510

El efecto del tratamiento térmico en la estructura del soot también fue evaluado. Para el tratamiento térmico en diferentes intervalos de tiempo fueron usadas muestras retiradas de un mismo soot (MS8). La preforma fue cortada transversalmente, cada una de las pastillas resultantes con un espesor de $8,0 \pm 0,1$ mm y diámetro de 35 mm. La disminución del diámetro después del corte se debe a la pérdida de la capa externa de menor densidad y por lo tanto de mayor fragilidad, por lo que tiende a quebrarse en el momento del corte transversal de la preforma. Las pastillas fueron cortadas por la mitad.

4.2 Medidas de SAXS

Para las medidas SAXS fue usado un equipo Dmax 2200 de Rigaku International Corporation, con un goniómetro SASG (small angle X-ray scattering goniometer) con 3 slits. La radiación de CuK_α ($\lambda = 0.154$ nm) fue "monocromatizada" con filtro de níquel (Ni) y PHA ("pulse height analyzer"). Fue utilizado el modo step-scan con un detector de cintilación en el rango de $0.3^\circ < 2\theta < 20^\circ$, y un haz incidente de dimensiones 12.0×0.2 mm². Los datos fueron corregidos por la dispersión parasítica y el espesor de la muestra. Las medidas fueron conducidas en la posición intermedia entre el borde y el centro de las muestras. La corrección realizada en el espectro de SAXS fue del tipo

$$I_{MED} = I_{PARASÍTICA} + I_{SAXS} \quad (1)$$

donde I_{MED} es la intensidad que llega al detector; $I_{PARASÍTICA}$ es la contribución de la intensidad dispersada por el aire existente entre la muestra y el detector; o sea, aire existente entre la muestra y el camino de vacío y entre el camino de vacío y el detector; más la dispersión instrumental. Esta intensidad es estimada con la medida del porta-muestra vacío. Para efectos de corrección, se considera que $I_{PARASÍTICA}$ es la misma para

los casos de medida con o sin muestra. I_{SAXS} es la intensidad que es dispersada por la muestra. Así, la intensidad dispersada está dada por

$$I_{SAXS} = I_{MED} - I_{PARASÍTICA} \quad (2)$$

Para comparar la intensidad dispersada por las muestras es necesario una corrección que depende de la absorción de los rayos X al atravesar la muestra. El factor de absorción $e^{-\mu t}$ puede ser determinado por el haz directo

$$\frac{I_{muestra}}{I_o} = e^{-\mu t}$$

donde $I_{muestra}$ es la intensidad debido a la absorción por la muestra, e I_o es la intensidad del haz directo.

Experimentalmente, $I_{muestra}$ e I_o fueron medidos en la posición $2\theta = 0.5^\circ$, tomando el promedio de 3 medidas. Fue utilizada una muestra de referencia ("soot" sin tratamiento), pues esta muestra tiene una gran dispersión a bajo ángulo, comparada con las otras muestras; por lo tanto, la absorción provocada por el espesor de la muestra fue obtenida por una relación indirecta. La potencia del tubo de rayos X fue ajustada para 0.8 kW (40 kV y 20 mA). Por lo tanto,

$$I_{SAXS} = I_{MED} \cdot \frac{I_o}{I_{muestra}} - I_{PARASÍTICA}$$

En esta expresión se considera que la absorción en cualquier punto de la muestra es aproximadamente igual a la absorción en la posición $2\theta = 0.5^\circ$, debido al hecho de que por ser a ángulos muy bajos, el camino recorrido por el haz de rayos X es próximo a t (espesor de la muestra).

5. Resultados más relevantes

La fluctuación de densidad en las partículas "soot" fue observada por SAXS. En el caso de muestras sin tratamiento térmico, no fue observada variación del Rg, como puede verse de las pendientes de las gráficas de Guinier (Fig.1).

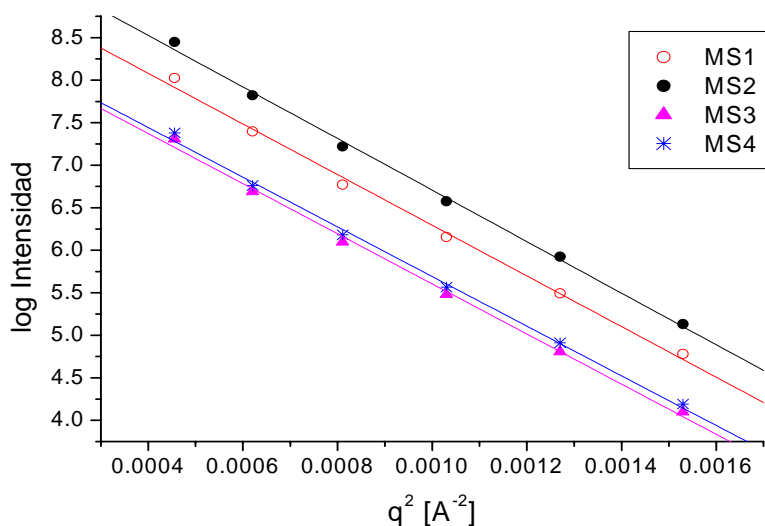


Fig.1 Gráficas de Guinier de medidas SAXS

Tab.2 Influencia de los parámetros de deposición en el radio de giro de las heterogeneidades

MUESTRA	Rg _(SAXS) (nm) (partículas primarias)
MS1	9.5
MS2	9.5
MS3	9.4
MS4	9.4

Con respecto al tratamiento térmico, los resultados mostraron la influencia de los parámetros tiempo y temperatura en la evolución de la estructura del “soot” y en la distribución del tamaño de las heterogeneidades (Fig.2). Fue observado un cambio en la intensidad SAXS atribuido al efecto de sinterización o colapso de microporos u otros defectos dentro de las partículas “soot”.

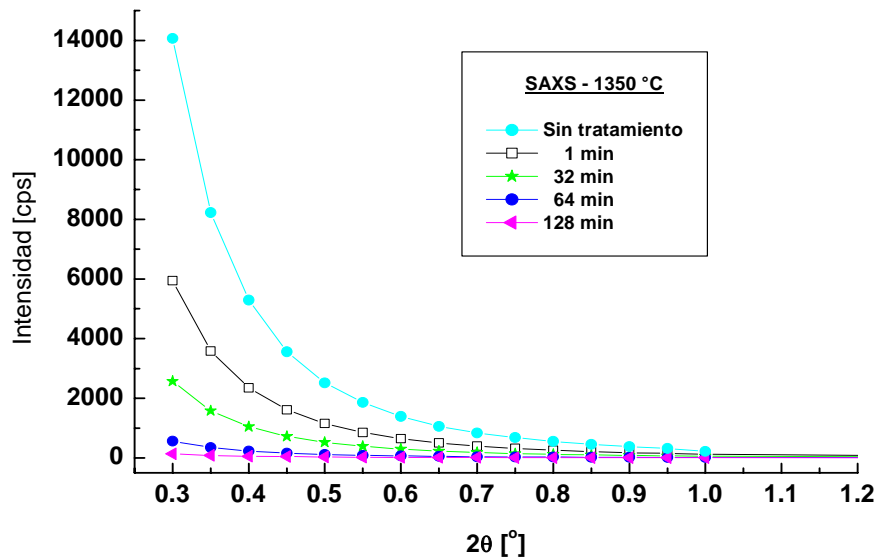


Fig.2. Intensidades SAXS de muestras "soot" en función del tiempo de tratamiento térmico a 1350 °C. El tratamiento térmico a 1350 °C no tiene influencia en el tamaño de las heterogeneidades; no se observa un apreciable cambio en las pendientes de los gráficos Guinier; por lo tanto, la densificación de la preforma es producida por una disminución de la cantidad de heterogeneidades, sin cambios en el tamaño de ellas.

6 Conclusiones

Muestras de preforma porosa de sílice vítrea depositadas por la técnica VAD variando los diferentes parámetros de deposición fueron caracterizadas por la técnica SAXS con el propósito de evaluar los parámetros de deposición.

De la caracterización observamos que la calidad del "soot" está estrechamente relacionada con las condiciones de deposición. En ese sentido, la caracterización es decisiva en la determinación de los parámetros dominantes en el proceso de deposición. El mejor control de estos parámetros permite obtener mayor uniformidad en las preformas porosas de sílice. De esta forma la caracterización se constituye en un proceso necesario en la búsqueda de mejores condiciones y métodos de deposición más eficientes de forma a obtener sílice vítrea de alta calidad.

7 Referencias

1. T. Izawa, S. Sudo y F. Hanawa: Trans. Inst. Electron. & Commun. Eng. Jpn. **E62** (1979) 779.
2. T. Izawa y S. Sudo: *Optical Fibers: Materials and Fabrication*, (KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1987), Chap.4, p.77.
3. G. D. Ulrich y N.S. Subramanian: Combust. Sci. and Technol. **17** (1977) p.119.
4. H. R. Clark, R. P. Stawicki, I. P. Smyth y E. Potkay: J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) p. 2987.
5. G. W. Scherer: J. Am. Ceram. Soc. **60** (1977) p. 236.
6. T. Edahiro, M. Kawachi, S. Sudo y H. Takada: Eletronic Lett. **15**, n.16 (1979), p.482.
7. H. Takahashi y I. Sugimoto: J. Lightwave Tech. **5** (1994) p. 613.

8. S. Todoroki y S. Sakaguchi: *J. Ceram. Soc. Japan* **5** (1997) p. 377.
9. T. Gerber y B. Himmel: *J. Non-Cryst. Solids* **92** (1987) p. 407.
10. S. Sakaguchi y S. Todoroki, "Rayleigh Scattering in Silica Glasses", *J.Am.Ceram. Soc.*, 79 [11] 2821-24, (1996).
11. A. Guinier and G. Fournet *Small-Angle Scattering of X-Rays* Chapman & Hall, Ltd., London (1955).
12. O. Glatter and O. Kratky *Small Angle X-ray Scattering* Academic Press, London (1982).
13. L.A. Feigin and D.I. Svergun *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering* Plenum Press, New York and London (1987).
14. Svergun, D.I., Advanced solution scattering data analysis methods and their applications. *J. Appl. Chrystallogr.* 33:530–534 (2000).