

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Noviembre 2007, Vol. 5, N°2, pp. 1073-1084

Evolución de heterogeneidades nanométricas en preformas para fibra óptica durante el proceso de deshidratación y consolidación

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: 3. 09. 07

revisado: 20.10.07

publicado: 30.11.07

Citation of the article: Elvira L. Zeballos-Velásquez, Evolución de heterogeneidades nanométricas en preformas para fibra óptica durante el proceso de deshidratación y consolidación, Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón. 2007, Vol. 5, N° 2, pp 1073-1084

copyright ©BUAP 2007

EVOLUCIÓN DE HETEROGENEIDADES NANOMÉTRICAS EN PREFORMAS PARA FIBRA ÓPTICA DURANTE EL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN Y CONSOLIDACIÓN

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: 03.09.07

revisado: 04.10.07

publicado: 30.11.07

Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón., Vol. 5, N° 2, pp. 1073-1084

RESUMEN

Fue investigado el proceso de deshidratación y consolidación de muestras de sílice vítrea preparadas por la técnica "Vapor-Phase Axial Deposition" (VAD). Evaluamos el efecto de las condiciones de deshidratación y consolidación en la fluctuación de la densidad en la región de micrón-submicrón, aplicando las técnicas de dispersión de rayos-X a bajo ángulo (SAXS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X (XRD).

La fluctuación de la densidad electrónica fue medida por SAXS y los resultados correlacionados con los agregados y aglomerados de sílice; fueron evaluados los parámetros de deposición que afectan directamente la estructura: distancia entre quemador y blanco que definen el tamaño final de agregados y aglomerados, temperatura de deposición (mientras más alta la temperatura menor la fluctuación de la densidad electrónica). En todas las muestras estudiadas el tamaño medio de las heterogeneidades en términos de radio de giro fue constante y mucho menor que el de las muestras "soot" no consolidadas; por lo tanto, no fue detectada variación significativa en la densidad de fluctuación electrónica en la región SAXS (1 a 30 nm) para muestras preparadas con diferentes parámetros de procesamiento.

La consolidación produce una disminución del tamaño de las heterogeneidades como consecuencia de la densificación en este proceso, los poros mayores se contraen por difusión hasta colapsar y los agregados de sílice se funden formando sílice transparente.

Palabras clave: SAXS, sílice.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos más importantes de la industria de fibras ópticas es producir una fibra de ultra-baja-atenuación óptica. El principal factor que contribuye para la atenuación es la dispersión Rayleigh [1-3] que está relacionada con la fluctuación de densidad electrónica [4,5]; por lo tanto, el estudio fundamental de la fluctuación de densidad electrónica resulta muy importante. Por otro lado, la fibra óptica debe tener baja concentración de hidroxilo debido a su influencia en la resistencia mecánica y transmisión óptica; por lo tanto, siendo la sílice vítrea el principal material para la fabricación de esta fibra, la producción de preforma de sílice es parte importante de esta tecnología, siendo que la calidad de la preforma depende de las condiciones y métodos de fabricación utilizados.

La técnica VAD [6] es un proceso avanzado de deposición de sílice vítrea de alta pureza; la gran ventaja de esta tecnología es la uniformidad y alta eficiencia en la deposición de sílice en relación a otros procesos. El proceso VAD consta de 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 produce total transparencia a la preforma. Para producir preforma de alta calidad es preciso que las condiciones de deposición sean estables y uniformes.

En la deposición, el gas reactivo de la llama rápidamente produce núcleos que colisionan y pueden coalescer formando partículas primarias mayores de cerca de 9-15 nanómetros (nm) en tamaño [7,8]. Tales partículas colisionan formando agregados del orden de 20 a 400 nm. Por otro lado, los aglomerados de estos agregados con dimensiones del orden de micrones (μ), pueden ser formados en el proceso de deposición [9-12]. Debido a la alta viscosidad de la sílice en la superficie de deposición, el carácter final de la preforma es determinada por la colisión de los agregados [11]. Así mismo, el tamaño y tasa de crecimiento de las partículas y agregados dependen de la temperatura de la llama y la concentración de los reactivos [7]. Por lo tanto, ellos dependerán de los parámetros: llama y flujo y razón de los gases reactivos, temperatura de la superficie del blanco, distancia entre quemador y blanco y configuración del quemador [12]. En trabajo anterior [13] presentamos un estudio de los efectos de estos parámetros en las características de la preforma.

En el presente trabajo evaluamos el efecto de las condiciones de deshidratación y consolidación que influyen en la evolución del proceso de densificación y colapso de las microcavidades y en la eliminación/reducción de los radicales OH y moléculas de H₂O; entre los parámetros estudiados están los siguientes: distancia entre el quemador y el blanco, razón de la llama H₂/O₂, temperatura de deposición, temperatura de consolidación, concentración de OH. En la caracterización fueron aplicadas las técnicas de dispersión de rayos-X a bajo ángulo (SAXS), y microscopía electrónica de barrido (SEM). La técnica SEM, extensamente usada en ciencia de materiales para estudiar la microestructura de materiales, es una de las herramientas más versátiles y extensamente usadas.

2. PROCESO DE DESHIDRATACIÓN Y CONSOLIDACIÓN

La preforma porosa de sílice VAD usada en la fabricación de fibras ópticas consiste de finas partículas esféricas vítreas, con diámetros en el intervalo 50 a 200 nm. Las pequeñas partículas de sílice obtenidas por hidrólisis y oxidación de SiCl_4 dentro de la llama de H_2/O_2 contienen iones OH y moléculas de H_2O que contaminan la preforma y deben ser removidas hasta alcanzar una concentración del orden de partes por billón, condición necesaria para que la preforma alcance uniformidad estructural y un alto grado de transparencia, lo que influye en la característica de atenuación de señales ópticas en la transmisión por fibras ópticas. Por lo tanto, es necesario una etapa de remoción de hidroxilos (deshidratación) anterior a la consolidación, siendo los gases SOCl_2 y Cl_2 los más utilizados, debido a las propiedades químicas y los efectos de deshidratación de la superficie de la sílice vítrea [14]. El tratamiento de deshidratación debe hacerse antes del cierre de los poros para remover los radicales OH.

Durante la deshidratación, los iones OH y moléculas H_2O son fácilmente removidos cuando se alcanza la temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ y parte de los iones de OH químicamente ligados (Si-OH) son deshidratados en torno de $400\text{ }^\circ\text{C}$; sin embargo, aún a temperaturas más elevadas (en torno de $800\text{ }^\circ\text{C}$), iones de OH permanecen en la superficie de la partícula que difunden de acuerdo con el gradiente de concentración, como muestra la Fig.1. Una cantidad de OH residual, del orden de partes por billón, permanece en la preforma transparente que depende principalmente del tiempo y de la temperatura de tratamiento térmico de consolidación [14].

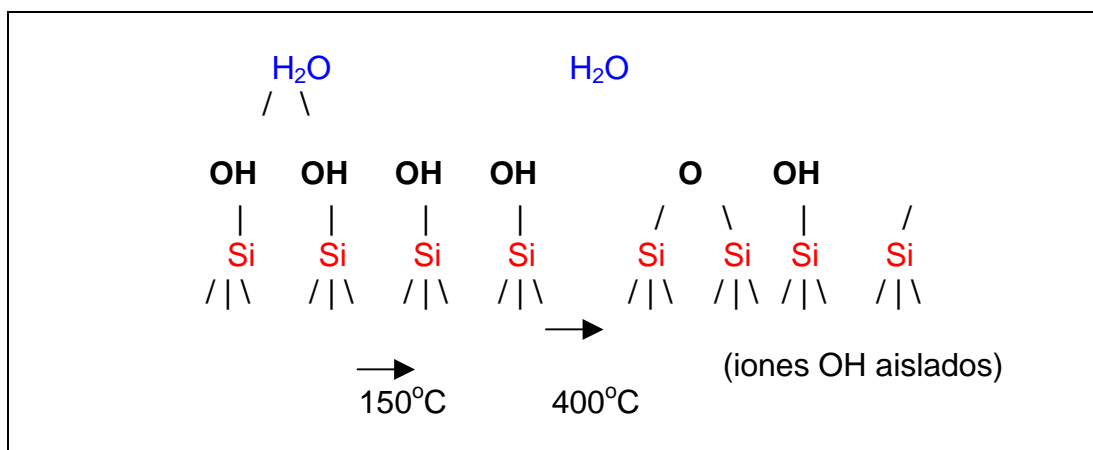


Fig.1. Esquema de la disposición de las moléculas H_2O y iones OH en la superficie de la partícula.

Varios métodos de deshidratación han sido usados para disminuir el contenido de OH; un método común es aumentar lentamente la temperatura o someter el material a un tratamiento térmico preliminar con temperatura inferior a la temperatura de densificación [15]. La preforma porosa preparada en la cámara de deposición, usualmente es deshidratada y consolidada en un horno eléctrico por sinterización zonal con control de atmósfera de tratamiento térmico, generalmente gas helio o vacío, lo que facilita el colapso

de las burbujas, y la temperatura en la zona más caliente del horno es típicamente entre 1500 a 1600 °C, con un gradiente de temperatura a lo largo del tubo de aproximadamente 140 °C.

Después de la deshidratación, la consolidación es otro aspecto importante del proceso VAD para obtener preforma de sílice vítrea de alta transparencia y libre de defectos, con baja concentración de hidroxilos y libre de burbujas, pues las burbujas y los hidroxilos interfieren y atenúan la transmisión óptica, efectos indeseables en la producción de fibra óptica. La pérdida en este caso puede ocurrir por dispersión causada por las microburbujas y por absorción provocada por los hidroxilos.

El proceso de consolidación ocurre básicamente en dos etapas: 1) densificación de la preforma porosa y 2) colapso de las microcavidades (burbujas), que comprende la reducción y eliminación de radicales OH de la estructura, simultáneamente. El proceso de densificación de soot poroso fue estudiado por Scherer [16], a partir de la teoría de sinterización viscosa formulada por Frenkel [17], que considera que la energía disipada en el flujo viscoso es igual a la ganancia de energía por la disminución del área superficial durante la densificación. En el caso del colapso de las burbujas, Izawa y Sudo [14] proponen que el comportamiento de los poros cerrados depende del balance entre la tasa de infiltración del gas para el vidrio circundante y la tasa de expansión del poro durante el aumento de temperatura. Un horno de consolidación con atmósfera controlada de una mezcla de gases conteniendo SOCl_2 , Cl_2 , Ar y He, y temperatura de operación en el rango de 1500-1600 °C, controlado por computador, es fundamental para conseguir reproductibilidad en el proceso.

Por otro lado, se sabe que el GeO_2 es un constituyente importante de la fibra óptica que difiere de la sílice por la tendencia a la cristalización, siendo que la cristalización produce pérdida óptica debido a dispersión, efecto inconveniente en la producción de fibra óptica. En este caso, las características de deposición son diferentes al caso del soot de sílice cuyo estado es completamente amorfo [18]. En el proceso VAD, donde GeO_2 es usado como dopante para controlar el índice de refracción, las fases amorfa y cristalina dependen de las condiciones de deposición; la fase amorfa de GeO_2 es obtenida para una temperatura de deposición $>400^\circ\text{C}$ [18-23]. Por lo tanto, es importante tomar en cuenta las condiciones de deposición para evitar la cristalización del material.

Es recomendable tratar el soot a temperaturas tan altas como sea posible ($\sim 1600^\circ\text{C}$) para obtener sílice vítrea libre de burbujas; sin embargo, medidas de difracción de rayos-X muestran cristalización para tratamientos térmicos a altas temperaturas; por lo tanto, la cristalización dará el límite superior de la temperatura para que la consolidación se produzca manteniendo el material en estado amorfo. El límite inferior de la temperatura es dado por el inicio de la densificación y puede ser detectado por análisis térmico diferencial (DTA) [24]; este método permite determinar las condiciones de temperatura que son necesarias para promover la sinterización y puede ser usado para estudiar el comportamiento de la consolidación de preformas porosas de sílice VAD.

3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Un sistema VAD en escala laboratorial fue usado para fabricar preforma de sílice porosa. El ángulo de inclinación entre el quemador y el blanco de 50° y la velocidad de rotación del blanco de 10 rpm, fueron mantenidos constantes para todas las deposiciones. Los parámetros estudiados fueron: razón de H₂/O₂; temperatura del blanco, *T*; distancia entre quemador y blanco, *d*. La temperatura del blanco fue medida con un pirómetro óptico con un desvío de ±5 °C. Las condiciones de deposición son listadas en la Tabla I.

Las muestras de sílice fueron consolidadas en horno eléctrico de atmósfera controlada, con calentamiento por resistencias de carburo de silicio, propiciando una zona caliente con temperatura uniforme en una región de aproximadamente 15 cm. Además, fue usado un sistema que efectúa un movimiento de rotación y posiciona la preforma porosa de sílice dentro de una mufla cerámica. Fueron consolidadas varias muestras de sílice pura con diferentes flujos de helio para estudiar su efecto en la transparencia final del material obtenido. Todas las muestras fueron consolidadas con el mismo ciclo térmico, con la temperatura máxima de 1360 °C por 2 horas, permaneciendo dentro de la zona caliente. También fueron consolidadas muestras de sílice dopadas con germanio evaluando la fluctuación de la densidad electrónica provocada por heterogeneidades debido al dopado de germanio.

4. MEDIDAS DE SAXS

Fue realizada la caracterización por SAXS. Las intensidades de dispersión fueron corregidas descontando el efecto del aire, considerando la relación $I_{SAXS} = I_{med} - I_{parasitaria}$, donde I_{med} es la intensidad que llega al detector; $I_{parasitaria}$ es la contribución de la intensidad dispersada por el aire existente entre la muestra y el detector. Esta intensidad es estimada con la medida del portamuestra vacío. Para efectos de corrección, se considera que $I_{parasitaria}$ es la misma para los casos de medida con o sin muestra. I_{SAXS} es la intensidad dispersada por la muestra. Adicionalmente, una corrección debido al efecto de la absorción de los rayos-X al atravesar la muestra es hecha considerando la relación $(I_{muestra} / I_o) = e^{-\mu t}$, donde $e^{-\mu t}$ es el factor de absorción, $I_{muestra}$ es la intensidad debido a la absorción por la muestra, e I_o es la intensidad del haz directo. Fue utilizada una muestra de referencia, siendo que esta muestra tiene una alta dispersión a bajo ángulo, comparado con las otras muestras; por lo tanto, la absorción provocada por el espesor de la muestra fue obtenida por una relación indirecta. Considerando estas correcciones, la intensidad de dispersión de la muestra es dada según la relación $I_{SAXS} = I_{med} (I_o / I_{muestra}) - I_{parasitaria}$.

5. RESULTADOS MÁS RELEVANTES.

Las condiciones de deposición para muestras soot de sílice son listadas en la Tabla I.

Tabla I. Condiciones de deposición

Muestra	H ₂ [scc m]	O ₂ [scc m]	Razón n H ₂ /O ₂	T [°C]	d [mm]	ρ [g/cm ³]
P1	6000	2400	2.5	930	40	0.13
P2	6000	4000	1.5	950	40	0.15
P3	6000	3000	2.0	945	45	0.18
P4	6000	3000	2.0	935	45	0.18
P5	6000	6000	1.0	955	40	0.16
P6	6000	1200 0	0.5	945	40	0.18
P7	6000	1200 0	0.5	900	40	0.18
P8	1000 0	5000	2.0	980	40	0.23
P9	1000 0	5000	2.0	900	40	0.23
P10	7000	3500	2.0	910	40	0.16

ρ: densidad

Los parámetros de deposición que directamente afectan la estructura soot son: distancia entre quemador y blanco d que define el tamaño final de agregados y aglomerados; temperatura de deposición de superficie T (mientras mayor la temperatura, menor la fluctuación de densidad electrónica). El conocimiento y entendimiento básico de la relación entre la fluctuación de densidad electrónica en el soot de sílice y las condiciones de procesamiento puede ser un paso fundamental para la eliminación o disminución de esta fluctuación en sílice consolidada.

En la Fig. 2 observamos el perfil de difracción de rayos-X de una de las muestras soot dopadas (antes de la consolidación), mostrando la presencia de la fase cristalina correspondiente al dopante, GeO₂. Para las medidas fue usado un difractor de rayos-X de Rigaku International Corporation. En la Fig. 3 presentamos micrografías SEM de muestras soot dopadas con GeO₂ (antes de la consolidación), mostrando detalles de la porosidad, tamaño y morfología de las partículas y forma de agregado. Las medidas fueron realizadas usando un microscopio electrónico de barrido. Las partículas estarían

formando agregados que luego colapsan durante la consolidación hasta fundir y formar sílice transparente. El tamaño medio (R) de estas partículas en la micrografía fue estimado seleccionando un conjunto de ellas (muestra estadística) y midiendo el diámetro de cada esferita.

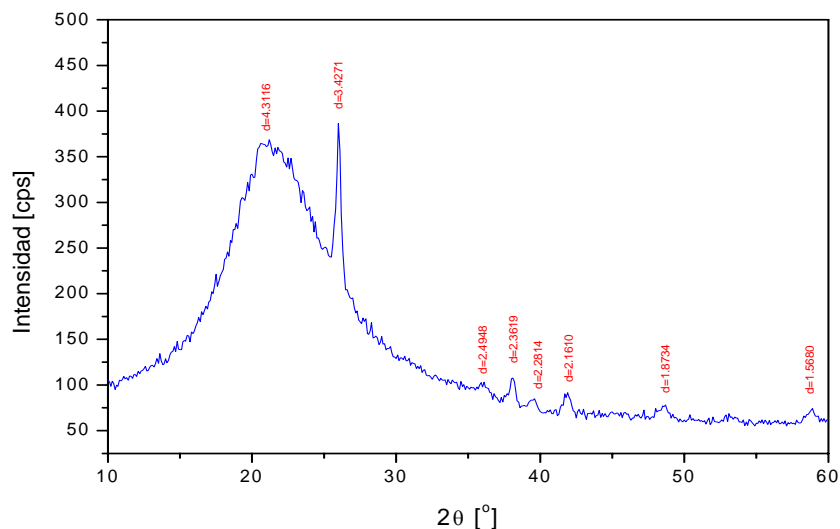


Fig.2. Difractograma de rayos-X de muestra de sílice dopada con GeO_2 .

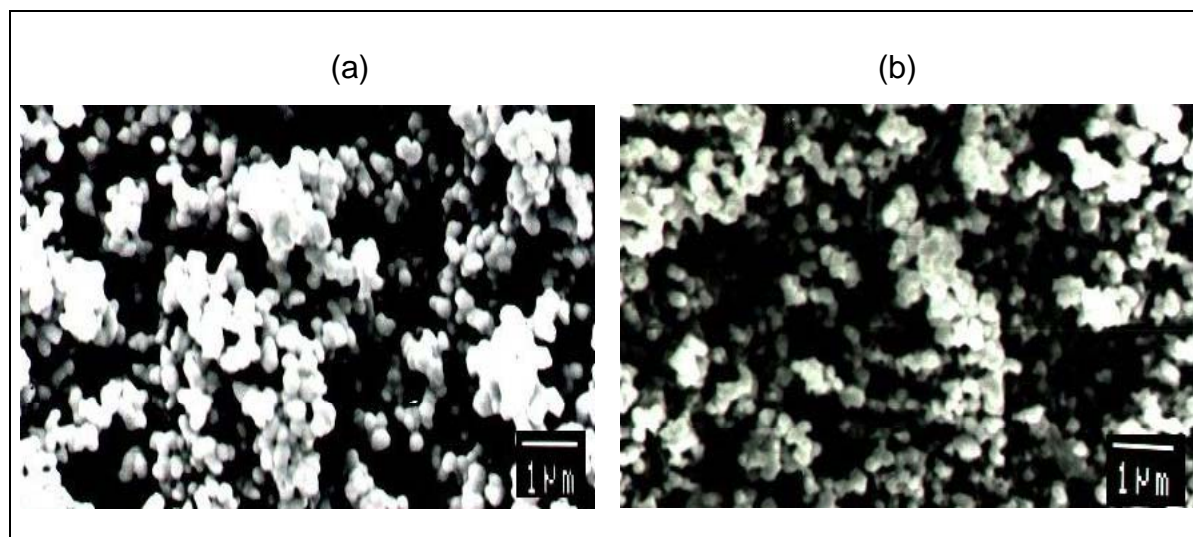


Fig. 3. Micrografías SEM de muestras soot dopadas con GeO_2 mostrando partículas de radio medio $R=100 \text{ nm}$ ($0,10 \mu\text{m}$) para la muestra D1(a) y $R=150 \text{ nm}$ ($0,15 \mu\text{m}$) para la muestra D2 (b).

En la fase de consolidación, las muestras consolidadas en la zona caliente por 2 horas a 1360 °C con diferentes flujos de He presentaron una dispersión en la concentración de OH en el sentido longitudinal de la muestra, siendo menor en la parte inferior y mayor en la parte superior (próximo al blanco). Este resultado puede ser explicado por las ocurrencias de un tratamiento térmico diferenciado entre las diferentes regiones. En las muestras consolidadas directamente en llama se observó sólo una pequeña dispersión en la concentración de OH, presentando una concentración media de 650 ppm. Esos resultados están asociados a las diferentes atmósferas de tratamiento térmico (atmósfera de helio y llama de hidrocarburo), tiempo total de tratamiento térmico y temperatura de consolidación.

Por otro lado, las muestras consolidadas con flujo de 1250 y 620 sccm de He se presentaron transparentes, sin regiones opacas/burbujas, mientras que la muestra consolidada con un flujo de 320 sccm presentó algunas regiones transparentes y otras opacas. La muestra consolidada sin flujo de gas presentó una mayor región opaca, con algunas regiones transparentes. Estos resultados muestran cualitativamente el efecto de la atmósfera de He en la obtención de sílice vítrea transparente.

Fueron realizadas experiencias de consolidación del soot de sílice pura directamente en llama utilizando un arreglo de 4 quemadores. Por ser un proceso abierto, fue posible observar "in situ" el proceso de densificación y colapso de las burbujas. Inicialmente la muestra sufre una gran reducción de volumen, permaneciendo totalmente opaca; posteriormente, debido al gradiente térmico de la superficie externa al centro, en función del calentamiento de la muestra directamente en la llama, observamos la dislocación de la interfase transparente/opaca a partir de la superficie externa en dirección al centro de la muestra. En estas interfaces observamos que las burbujas se presentaban en capas. Se sabe que el espesor de la capa de soot depositada depende de la velocidad de rotación de la preforma durante la deposición, por lo que fue preparada una muestra en las mismas condiciones, variando la rotación en 5, 10 y 15 rpm, obteniéndose después del tratamiento térmico capas de burbujas distanciadas de aproximadamente 48, 33 y 16 μm , respectivamente. Ese resultado indica que las burbujas remanentes fueron formadas en la interfase de dos capas depositadas. Utilizando micrografías SEM, se observó una mayor porosidad en la interfase que dentro de las capas depositadas; esto quiere decir que en el proceso de densificación son formados poros cerrados de mayor dimensión en la interfase de las capas que dentro de las capas. Durante el colapso, los poros cerrados de menor dimensión colapsaron primero, ocurriendo una difusión de esos gases para los poros cerrados de mayor dimensión, aumentando su tamaño. Con la continuidad del proceso de consolidación, la presión parcial del gas disuelto en la matriz disminuye debido a la difusión del gas para fuera, que contribuye al aumento del diámetro crítico, de modo que las burbujas remanentes también colapsan.

La fluctuación de la densidad en las muestras consolidadas fue observada por SAXS. Las curvas $\ln I(q)$ vs q^2 presentaron aproximadamente la misma inclinación en la región de bajo ángulo, por lo tanto, el tamaño de las heterogeneidades en términos de R_g se mostró prácticamente constante (Tab. II). Consecuentemente, no fue detectada variación significativa en la estructura en esta región.

Tab. II. Valores estimados de radio de giro, R_g , de medidas SAXS en muestras consolidadas

Muestra	$R_{g(SAXS)}$ (± 0.5 nm)
C1	3.4
C2	2.5
C3	2.4
C4	2.6
C5	2.4
C6	2.9
D1	2.8
D2	2.9
D3	3.3

En el caso de las muestras consolidadas dopadas (muestras D1, D2 y D3 en la Tabla II), fue observada una disminución de la intensidad con el aumento de la concentración de dopante (Fig. 4). Comparando los valores de R_g de la Tab. III, podemos notar que los valores para las muestras consolidadas son menores que aquellos de las muestras soot (no consolidadas).

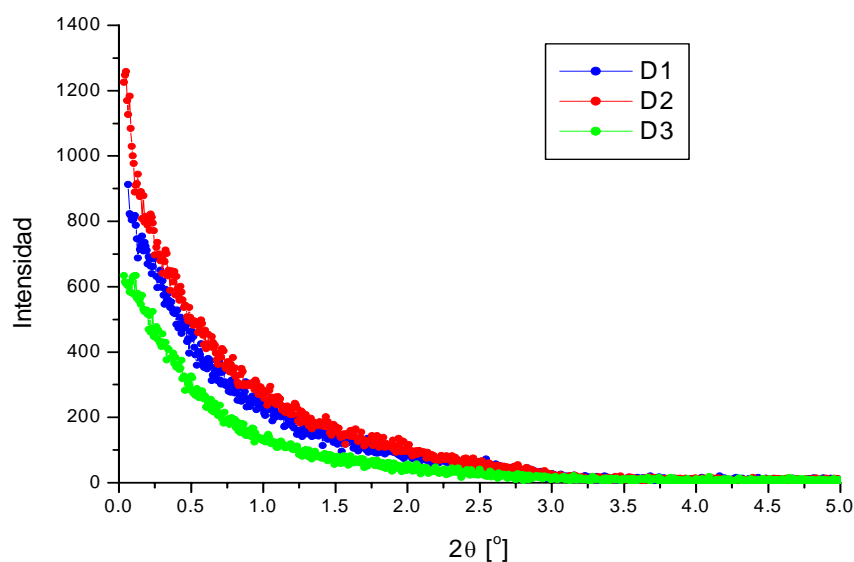


Fig. 4. Intensidades SAXS de muestras consolidadas dopadas.

Tab. III. Valores estimados de radio de giro de medidas SAXS en muestras soot y consolidadas.

Muestra	$Rg_{(SAXS)}$ (nm)	
	soot * (± 1.1 nm)	consolidado (± 0.5 nm)
D1	6.5	2.8
D2	6.5	2.9
D3	6.5	3.3

(*) Medidas realizadas con contador de cintilación.

Por lo tanto, la consolidación produce una disminución del tamaño de las heterogeneidades como consecuencia de la densificación en este proceso, los poros mayores se contraen por difusión hasta su colapso y los agregados de sílice se funden formando sílice transparente.

6. CONCLUSIONES GENERALES

Muestras de preforma de sílice "soot" y consolidada fueron evaluadas a partir de medidas SAXS y técnicas complementarias como SEM y XRD, con el propósito de estudiar la influencia de los parámetros de deposición y consolidación en la estructura del material y determinar los parámetros dominantes. El control de estos parámetros permitieron obtener mayor uniformidad del material.

Los resultados obtenidos se constituyen en una importante contribución al objetivo de obtener preforma para fibras ópticas usando un proceso avanzado.

7. REFERENCIAS.

- [1] Ohashi, M; Tateda, M.; Shiraki, K; Tajima K.; Tsujikawa, K. *Electron. and Communications in Japan, Part 1*, 79 (12) 1 (1996).
- [2] Tajima, K. *NTT Review* 10 (6) 109 (1998).
- [3] Atkins, R. M.; Simpkins, P. G.; Yablon, A. D.: Track of a fiber fuse: a Rayleigh instability in optical waveguides. *Opt. Lett.* **28**, 974-976 (2003).
- [4] Sakaguchi, S.; Todoroki, S. *J. Am. Ceram. Soc* 79 (11) 2821 (1996).
- [5] Saito, K.; Kakiuchida, H.; Ikushima, A. J. *J. Non-Cryst. Solids* 222 329 (1997).
- [6] Izawa, T.; Sudo, S.; Hanawa, F.: *Trans. Inst. Electron. & Commun. Eng. Jpn.* **E62** 779 (1979).
- [7] Ulrich, G. D.; Milnes, B. A.; Subramanian, N. S. *Combust. Sci. Technol.* (14) 243 (1976).
- [8] Ulrich, G. D.; Subramanian, N. S. *Combust. Sci. Technol.* (17) 119 (1977).
- [9] Allendorf, M. D.; Bautista, J. R.; Potkay, E. *J. Appl. Phys.* 66 (10) 5046 (1989).
- [10] Potkay, E.; Clark, H. R.; Smyth, I. P.; Kometani, T. Y.; Wood, D. L. *J. Lightwave Technol.* 6 (8) 1338 (1988).
- [11] Clark, H. R.; Stawicki, R. P.; Smyth, I. P.; Potkay, E. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (10) 2987 (1990).
- [12] Ulrich, G. D. *Chem Eng. News* 62 (Aug 6) 22 (1984).
- [13] Zeballos-Velásquez, E. L.: Evaluación de heterogeneidades nanométricas en preforma de sílice para fibra óptica por dispersión de rayos-x a bajo ángulo. *Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón.*, Vol. 5, N° 1, 893-902 (2007).
- [14] Izawa, T; Sudo, S.: *Optical Fibers: materials and fabrication.* KTK Scientific Publishers, Tokyo, D. Reidel Publishing Company, Tokyo (1987).
- [15] Woignier, T.; Phalippou, J.; Prassas, M.: Glasses from aerogels. *J. Mat. Sc.*, 25, 3118 (1990).
- [16] Scherer, G.W.: Sintering of low-density glasses: Part I, II y III. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 60, n.5-6, 36-46 (1977).
- [17] Frenkel, J.: Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension. *J. Phys. (Moscow)*, V.9, n.5, 385-391 (1945).
- [18] Kawachi, M.; Sudo, S.; Shibata, N.; Edahiro, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* 19, L69 (1980).
- [19] Sudo, S.; Kawachi, M.; Shibata, N.; Edahiro, T.: PH-ion behavior and its reduction in porous preform for optical fiber fabrication (en Japones). *Nat. Conv. Jpn. Soc. Appl. Physl. Tech. Dig.*, 3p-p-7 (1978).
- [20] Hair, H.L.: Hydroxyl group on silica surface. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.19, 299 (1975).
- [21] Peri, J.B.: Infrared study of OH and NH₃ groups on the surface of a dry silica aerogel. *J. Phys. Chem.*, Vol. 70, No.9, 2937 (1966).
- [22] Little, L.H.: *Adhesion and Infrared Absorption Spectra.* K. Doginsha (1975).
- [23] Sudo, S.; Kawachi, M.; Edahiro, T.; Inagaki, N.: Dehydration and consolidation technique in the Vapor-Phase Axial Deposition method (en Japones), *ECI. Tech. J.*, Vol. 29, No. 10, 1719 (1980).
- [24] Sakaguchi, S.: Consolidation of GeO₂ soot body prepared by flame hydrolisis reation. *J. Non-Cryst. Solids*, 171, 228-235 (1994).