



Mariella Cortez Caillahua

**Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de Nitreto
de Silício a partir da Reação Química em Fase Vapor**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof. Brunno Ferreira Dos Santos

Coorientador: Prof. Francisco José Moura



MARIELLA CORTEZ CAILLAHUA

Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de Nitreto de Silício a partir da Reação Química em Fase Vapor

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Brunno Ferreira Dos Santos

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura

Co-Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Departamento de Engenharia Química y de Materiais – PUC-Rio

Prof. Vitor Santos Ramos

Universidade Estadual do Estado de Rio de Janeiro – UERJ

Prof. José Brant de Campos

Universidade Estadual do Estado de Rio de Janeiro – UERJ

Prof. Alexandre Vargas Grillo

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Rio de Janeiro

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de agosto de 2018.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Mariella Cortez Caillahua

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Nacional Maior de São Marcos (Lima-Perú) em 1996, e concluiu o mestrado em Engenharia de Materiais de Processos Químicos e Metalúrgicos na PUC (Rio de Janeiro-Brasil) em 2013. Possui experiência na área de tratamento de águas e efluentes.

Ficha Catalográfica

Cortez Caillahua, Mariella

Síntese e caracterização de nanoestruturas de Nitreto de Silício a partir da reação química em fase vapor / Mariella Cortez Caillahua ; orientador: Brunno Ferreira dos Santos ; co-orientador: Francisco José Moura. – 2018.

109 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Nitreto de silício. 3. Reação em fase vapor. 4. Nanoestruturas. I. Santos, Brunno Ferreira dos. II. Moura, Francisco José. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Para meus pais: Dario e Benedicta (in memorian).

Agradecimentos

Expresso aqui os meus sinceros agradecimentos a todos os que contribuíram na realização desta pesquisa.

À minha família, pelo seu imprescindível apoio e incentivo. A meus pais Dario e Benedicta (in memoriam), pelo apoio e amor de sempre, a minhas irmãs, Elizabeth, Edith e Emily e a meu irmão Tony por sua confiança e apoio incessante.

Ao meu orientador, Prof. Brunno Ferreira Dos Santos. Ao meu co-orientador Francisco Moura, pela amizade, pelos ensinamentos e seu apoio durante todos estes anos na pós-graduação.

Ao professor Guillermo Solorzano pela sua sugestão do tema de teses e o apoio nas análises de microscopia eletrônica. Em especial pela sua amizade e pelos ensinamentos durante estes anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Ao Programa de Pós-graduação do DEQM pela oportunidade, em especial aos professores, que me apresentaram novos conhecimentos contribuindo para minha evolução profissional.

Aos professores Rogerio Navarro, Roberto de Avillez e Sonia Letichevsky, pela sua amizade, pela importante contribuição e apoio durante a realização da minha tese.

A meus colegas e amigos da pós-graduação, Maria Isabel Navarro, Julio Spadotto, Antonio Gutierrez, Ronald Rojas e Carlos Castaneda, pela amizade e apoio na realização deste trabalho.

A os Centros de Pesquisa Labnano do CBPF, Dimat de Inmetro, Nanofab da UERJ, em especial às pessoas que colaboraram com a realização dos análises, André Rossy, Raquel Checca, Braulio Archanjo, Geronimo Perez, Vitor Ramos.

A todos que me ajudaram e contribuíram direta ou indiretamente, o desenvolvimento e elaboração deste trabalho, meus mais sinceros agradecimentos.

Resumo

Caillahua, Mariella Cortez; Dos Santos, Brunno Ferreira; Moura, Francisco José. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de Nitreto de Silício a partir da Reação Química em Fase Vapor**. Rio de Janeiro, 2018, 109p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Pós nanoestruturados de nitreto de silício (Si_3N_4) foram sintetizados a 300°C por precipitação a partir da reação em fase vapor entre o cloreto de silício (SiCl_4) e a amônia (NH_3). O argônio (Ar) foi utilizado como gás de arraste. Além do pó de nitreto de silício amorfo, o cloreto de amônio sólido (NH_4Cl) é formado como subproduto. Os pós Si_3N_4 quando expostos à atmosfera são facilmente oxidados a oxi-nitreto de silício. As fases cristalinas do Si_3N_4 foram obtidas por tratamento térmico em uma atmosfera de argônio a 1500°C por 2 horas. Caracterizações por Difração de Raios-X e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) revelaram as fases α - Si_3N_4 e β - Si_3N_4 , dióxido de silício e oxinitretos de silício. A Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostraram diversas morfologias nas nanoestruturas tais como bastões, cristais facetados, fitas e fios amorfos. O padrão de difração de área selecionada (SADP) indica a natureza cristalina das partículas colunares e as imagens HRTEM revelaram que o espaçamento interplanar da rede é 0,67 nm, que se relaciona com o plano de rede (100) do α - Si_3N_4 . A maior superfície específica determinada dos pós, por BET, foi de $96,56\text{m}^2/\text{g}$.

Palavras-chave

Nitreto de silício; reação em fase vapor; nanoestruturas.

Abstract

Caillahua, Mariella Cortez; Dos Santos, Brunno Ferreira (Advisor); Moura, Francisco José (Co-advisor). **Synthesis and Characterization of Silicon Nitride Nanostructures from the Chemical Reaction in Vapor Phase**. Rio de Janeiro, 2018. 109p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nanostructured silicon nitride powders (Si_3N_4) were synthesized at 300°C by precipitation from the vapor phase reaction between silicon chloride (SiCl_4) and ammonia (NH_3). Argon (Ar) was used as carrier gas. Solid ammonium chloride (NH_4Cl) is formed as by-product, in addition to silicon nitride powder. When exposed to the atmosphere these powders are readily oxidized to silicon oxynitride. Crystalline phases of Si_3N_4 were obtained by heat treatment in an argon atmosphere at 1500°C for 2 hours. Characterization by X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) revealed formation of the α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 phases, silicon dioxide and silicon oxynitrides. Field emission scanning electron microscopy (SEM-FEG) and Transmission Electron Microscopy (MET) showed different morphologies such as nano sticks, faceted crystals, ribbons and whiskers. The selected area diffraction pattern (SADP) indicates the crystalline nature of the columnar particles and the HRTEM images reveal that the lattice fringe spacing is 0.67 nm, which match with the (100) plane of α - Si_3N_4 . The highest specific surface area of the powders determined, by BET, was $96.56 \text{ m}^2/\text{g}$.

Keywords

Silicon nitride; vapor phase reaction; nanostructures.

Sumário

1	Introdução	15
2	Revisão Bibliográfica	17
2.1.	Materiais Nanoestruturados	17
2.2.	Nitretos	18
2.3.	Nitreto de silício	19
2.3.1.	Fases químicas	20
2.3.2.	Cristalografia	21
2.4.	Métodos de síntese de nitreto de silício	23
2.4.1.	Reação em fase vapor	25
2.5.	Nucleação	28
3	Fundamentos Termodinâmicos	30
3.1.	Considerações termodinâmicas	30
3.1.1.	Agente nitretante	30
3.1.2.	Espécie precursora do silício	31
3.1.3.	Reação de nitretação	33
3.1.4.	Estabilidade do nitreto de silício	37
4	Materiais e Procedimento Experimental	42
4.1.	Materiais	42
4.2.	Linha Experimental	42
4.3.	Procedimento experimental	44
4.3.1.	Síntese de nitreto de silício a baixa temperatura	44
4.3.2.	Tratamento térmico do pó produto da síntese	45
4.3.3.	Caracterização dos produtos	45
4.3.3.1.	Difração de Raios-X	46
4.3.3.2.	Espectroscopia no infravermelho	46
4.3.3.3.	Microscopia Eletrônica	46

4.3.3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	46
4.3.3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	47
4.3.3.4. Área Superficial	48
5 Resultados e discussão	49
5.1. Síntese do pó de nitreto de silício	49
5.2. Tratamento térmico dos pós produzidos	50
5.3. Caracterização dos produtos	51
5.3.1. Difração de Raios-X	51
5.3.2. Espectroscopia do Infravermelho	55
5.3.3. Microscopia Eletrônica	57
5.3.3.1. Pó sintetizado a 300 °C	57
5.3.3.2. Partículas sintetizadas pela reação R1 e tratadas a 1500°C	68
5.3.3.3. Partículas sintetizadas pela reação R2 e aquecidas a 1500 °C	76
5.3.3.4. Partículas sintetizadas pela reação R3 e aquecidas a 1500 °C	88
5.3.3.5. Análise da área superficial	100
6 Conclusões	103
6.1. Recomendações para trabalhos futuros	104
Referências bibliográficas	105

Lista de figuras

Figura 2.1 (a) estrutura cristalina de um tetraedro de SiN_4 e (b) Célula unitária do SiN_4 [1]	22
Figura 2.2 Ilustração esquemática das etapas que envolve o processo CVD.[34]	26
Figura 3.1 Composição de equilíbrio vs. Temperatura	31
Figura 3.2 Energia livre padrão de Gibbs para formação de Si_3N_4 vs. Temperatura para precursores de silício.	32
Figura 3.3 Pressão do vapor de cloretos vs. Temperatura.	33
Figura 3.4 Energia livre de Gibbs vs. Temperatura para a síntese de 1 mol de nitretos de Si, Ti e Al a partir de seus cloretos.	34
Figura 3.5 Composição de equilíbrio vs. Temperatura para o sistema reacional Si-Cl-N-H.	34
Figura 3.6 Estabilidade do NH_4Cl com a Temperatura.	35
Figura 3.7 Energia livre de Gibbs vs. Temperatura para a decomposição de NH_4Cl com formação de HCl .	36
Figura 3.8 Energia livre de Gibbs para as reações de oxidação do nitreto de silício em função da Temperatura.	37
Figura 3.9 Diagrama de predominância para o sistema Si-O-N a 300 °C.	38
Figura 3.10 Diagrama de predominância para o sistema Si-O-N a 1500 °C	38
Figura 3.11 Diagrama de predominância para o sistema Si-N-O para uma pressão parcial do nitrogênio igual a 0,79 atm.	39
Figura 4.1 Desenho esquemático do equipamento utilizado para a síntese de Si_3N_4 a partir da fase vapor.	43
Figura 5.1 Refinamento Rietveld do espectro DRX do pó sintetizado a 300 °C.	51
Figura 5.2 Espectro DRX do pó aquecido (a) 600 °C e (b) 1000 °C.	52

Figura 5.3 Espectros DRX após tratamento térmico em 1500 °C para as três sínteses.	52
Figura 5.4 Refinamento Rietvel para o pó da síntese R1 (GOF=1.37).	53
Figura 5.5 Refinamento Rietvel para o pó da síntese R2 (GOF=1.36).	54
Figura 5.6 Refinamento Rietvel para o pó da síntese R3 (GOF=1.55).	54
Figura 5.7 Espectro FTIR do pó sintetizado a 300 °C e após os aquecimentos a 600 °C e 1000 °C.	55
Figura 5.8 Espectro FTIR das 3 reações de sínteses após do tratamento térmico a 1500 °C.	56
Figura 5.9 Imagens MEV do pó sintetizado pela reação R1.	57
Figura 5.10 Imagens MEV do pó sintetizado pela reação R2.	58
Figura 5.11 Imagens do MEV do pó sintetizado pela reação R3.	58
Figura 5.12 Análise MEV e EDS do pó sintetizado pela reação R1.	59
Figura 5.13 Análise MEV e EDS do pó sintetizado pela reação de síntese R3.	59
Figura 5.14 Imagens MEV-FEG e EDS das partículas do pó sintetizado pela reação de síntese R1.	61
Figura 5.15 Agregado das partículas e análise EDS do pó sintetizado pela reação R1.	62
Figura 5.16 Imagens MEV-FEG das partículas do pó sintetizado na reação R2.	63
Figura 5.17 Imagem MEV-FEG e análise EDS das partículas do pó sintetizado pela reação R2.	64
Figura 5.18 Imagens de MET das partículas do pó sintetizado pela reação R1.	65
Figura 5.19 Imagens MET das partículas do pó sintetizado pela reação R3.	66
Figura 5.20 Mapeamento elementar dos <i>whiskers</i> formados no	

pó sintetizado.	67
Figura 5.21 Imagens do MEV da amostra R1 após do tratamento térmico a 1500 °C.	68
Figura 5.22 Análise EDS da amostra R1 após do tratamento térmico a 1500 °C.	69
Figura 5.23 Imagens MEV-FEG da amostra R1 após do tratamento térmico a 1500 °C.	69
Figura 5.24 Mapeamento elementar da amostra R1 após de tratamento térmico a 1500 °C.	70
Figura 5.25 Região da grade escolhida para análise.	72
Figura 5.26 Imagem MET e SADP da zona 1 da Figura 5.25.	72
Figura 5.27 Imagem MET e SADP da área 2 na Figura 5.25.	72
Figura 5.28 Imagem HRTEM da fita e a distância das franjas da malha.	73
Figura 5.29 Fitas cristalinas reconhecidas em outra região da grade.	74
Figura 5.30 Imagem TEM das partículas amorfas na amostra R1.	75
Figura 5.31 Imagem MEV das partículas do pó sintetizado pela reação R2.	76
Figura 5.32 Imagem MEV e análise EDS do pó sintetizado por R2.	77
Figura 5.33 Imagens MEV-FEG das partículas na amostra sintetizada pela reação R2.	78
Figura 5.34 Imagens MET dos bastões cristalinos.	79
Figura 5.35 Imagens campo claro (BF) e campo escuro (DF) das partículas densas longas.	80
Figura 5.36 Cristais facetados (a) Aglomerado de partículas, (b) Ampliação da área em vermelho, (c) Transformada de Fourier para a área em vermelho, (d) Partícula isolada.	81
Figura 5.37 Mapeamento elementar das partículas densas.	82
Figura 5.38 Análise EDS dos bastões e cristais facetados.	83
Figura 5.39 Fitas policristalinas ao redor dos bastões.	84

Figura 5.40 Imagens MET: (a) aglomerado dos nanofios, (b) porção isolada de nanofios, (c) padrão de difração dos nanofios amorfos.	85
Figura 5.41 Análise EDS dos nanofios amorfos.	86
Figura 5.42 (a) Região de aglomerados amorfos, (b) imagem da maior ampliação dos aglomerados amorfos.	87
Figura 5.43 Imagens MEV das partículas agregadas, (a) 300x. e (b) 2500x.	88
Figura 5.44 Imagens MEV-FEG das diferentes morfologias, (a) e (b) cristais facetados, (c) aglomerado de nanoestruturas.	89
Figura 5.45 (a) Imagem MET do bastão, (b) padrão de difração do bastão.	90
Figura 5.46 (a) Transformada de Fourier a uma porção do bastão, (b) imagens HRTEM do bastão.	91
Figura 5.47 Imagens MET (a) comprimento e (b) largura dos bastões em outra região da grade.	92
Figura 5.48 Análise EDS dos bastões.	93
Figura 5.49 Imagens MET das partículas mais densas, (a) cristais facetados, (b) seu respectivo padrão de difração.	94
Figura 5.50 Análise EDS dos cristais densos.	95
Figura 5.51 Mapeamento elementar dos cristais densos: (a) região analisada, (b) mapeamento de silício, (c) mapeamento de nitrogênio, (d) mapeamento de oxigênio, (d) análise EDS.	96
Figura 5.52 Imagens MET: (a) aglomerado das fitas policristalinas, (b) padrão de difração da zona marcada em vermelho.	97
Figura 5.53 Análise EDS e transformada de Fourier para as fitas.	98
Figura 5.54 Transformada de Fourier aplicado a regiões das fitas, (a) plano (100), (b) planos (100) e (011).	99
Figura 5.55 Análise EDS da fita de outra região da grade.	100

Lista de tabelas

Tabela 4.1 Reagentes utilizados na síntese.	42
Tabela 4.2 Fluxos e razões molares dos reagentes avaliados.	45
Tabela 4.3 Microscópios Eletrônicos utilizados, especificações e centro de pesquisa.	47
Tabela 5.1 Análise BET das amostras após do tratamento térmico a 1500 °C.	101

1 Introdução

Nas últimas décadas, o nitreto de silício, (Si_3N_4) tem sido alvo de muitas pesquisas por ser conhecido como um excelente material para aplicações em alta temperatura. Devido a suas propriedades físicas e mecânicas em ambientes severos é amplamente utilizado como precursor de materiais cerâmicos para melhorar propriedades mecânicas, resistência à corrosão, resistência ao choque térmico e à oxidação. Filmes finos de nitreto de silício são comumente utilizados em sistemas microeletrônicos. Além de tais propriedades, pó de nitreto de silício nanométrico tem sido estudado nos últimos anos por suas novas propriedades elétricas e ópticas.(KRSTIC; KRSTIC, 2012)

Vários estudos indicaram que as propriedades das cerâmicas de nitreto de silício dependem em grande medida da qualidade dos pós de partida. Atualmente existem várias rotas para a produção de pó de nitreto de silício nanoestruturado. Embora, todos esses métodos tenham suas vantagens, a reação em fase gasosa é favorecida pela produção de pó fino de nitreto de silício de alta pureza.(HIERRA; SALAZAR, 2012)

Por outro lado, recentemente, nanoestruturas unidimensionais (1D), tem recebido muita atenção, pois suas propriedades e aplicações dependem fortemente das suas morfologias, além da sua composição química, estrutura e distribuição do tamanho. Entre os vários materiais nanoestruturados unidimensionais, o nitreto de silício é um dos mais promissores por suas excelentes propriedades físico-químicas. Diferentes métodos têm sido propostos recentemente para sintetizar Si_3N_4 com diferentes morfologias.

O objetivo desta pesquisa é sintetizar a baixa temperatura pó de nitreto de silício nanométrico através da reação em fase vapor do cloreto de silício e amônia. Utilizaremos para a síntese um reator tubular de fluxo cruzado que favorece o contato entre os reagentes gasosos. Controlaremos as taxas de fluxos dos reagentes que ingressam ao reator, a fim de avaliar a influência das razões molares $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$ na produção de nitreto de silício.

Um excesso de amônia será sempre mantido durante a reação para assegurar a saturação na fase gasosa. Serão feitos tratamentos térmicos ao produto da síntese para determinar a temperatura necessária que permita alcançar as fases cristalinas do nitreto de silício. Técnicas de caracterização estrutural serão utilizadas para determinar a morfologia, estrutura e tamanho do material particulado obtido na síntese e após do tratamento térmico.

Nesta tese, o desenvolvimento do trabalho para sintetizar nanoestruturas de nitreto de silício está dividido em 6 capítulos. No Capítulo 2 está apresentada uma pesquisa bibliográfica do nitreto de silício, estrutura, cristalografia e métodos de sínteses. No Capítulo 3, o estudo dos fundamentos termodinâmicos permite uma melhor compreensão do sistema reacional $\text{SiCl}_{4(g)}\text{-NH}_{3(g)}$. O procedimento experimental em detalhe, e as técnicas de caracterização utilizadas na análise do produto estão descritos no Capítulo 4. Os resultados experimentais e a discussão são apresentados no Capítulo 5. Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as conclusões baseadas nos resultados obtidos, e as recomendações para trabalhos futuros.

2.1.**Materiais Nanoestruturados**

A palavra “nano” implica medidas extremamente pequenas que permitem trabalhar e manipular estruturas nos níveis atômico e molecular. Um nanômetro é um bilionésimo de um metro (10^{-9} m). Devido à melhora de diversas propriedades que os materiais nanoestruturados podem ter em comparação aos materiais obtidos pelos processos convencionais, o estudo da produção e caracterização dos materiais nanoestruturados tem sido nos últimos anos uma área instigante da ciência e a tecnologia moderna.

Um nano material é aquele que alguma das dimensões relevantes e controlável é da ordem de 100 nm ou menos. A simples presença da estrutura em nanoescala não é suficiente para definir um nanomaterial, a capacidade de controlar a estrutura nessa faixa é essencial. No uso moderno, os nanomateriais são aqueles recém desenvolvidos, onde a estrutura em nanoescala que está sendo controlada tem um efeito dominante sobre o comportamento desejado do material ou dispositivo. (RAMESH, 2009)

A grande maioria dos materiais é policristalina, isto é, eles são formados por muitos cristais também chamados de grãos, a este respeito, se distinguem duas subclasses dos nanomateriais: materiais nanocristalinos com tamanhos de cristal <100 nm, e materiais nanoestruturados com misturas de tamanhos de nanoescala e cristal convencional.

Os materiais nanoestruturados são classificados em três diferentes classes (RAMESH, 2009):

- Nanomateriais discretos, são materiais elementares independentes na escala de 1 a 10 nm em pelo menos uma dimensão; exemplos nanopartículas, nanofitas, nanofios, tais como nanotubos de carbono. As técnicas de obtenção deste tipo de estrutura podem ser, condensação em fase vapor e precipitação a partir de soluções.

- Materiais de dispositivos em nanoescala, são elementos de materiais em nanoescala tipicamente bidimensionais que estão contidos em dispositivos, geralmente como filmes finos. Exemplo filme fino de óxido de metal usado na fabricação de semicondutores. Técnicas como deposição química ou física de vapor são utilizadas para a obtenção deste tipo de estrutura.

-Material macroscópico, são materiais tridimensionais que estão disponíveis em grandes quantidades (volumem em mm^3) e ainda têm estrutura controlada em nanoescala. Podem ser construídos a partir das duas classes anteriores, por exemplo construir um material macroscópico que contém um grande número de nanofibras. Existem várias técnicas para sua obtenção, desde a mistura mecânica até a deposição química ou física de vapor.

Nanopartículas podem ser atualmente fabricadas a partir de uma vasta diversidade de materiais, particularmente importantes são as cerâmicas, que são com a exceção do carbono, compostos inorgânicos e não metálicos. Pela sua elevada área superficial, as nanopartículas são mais reativas e se dispersam melhor na matriz dos nanocompositos melhorando suas propriedades.

2.2. Nitretos

Devido a suas excelentes propriedades mecânicas e resistência em altas temperaturas, os nitretos têm muitas aplicações industriais e tecnológicas. O Si_3N_4 é o nitreto tecnicamente mais importante, apresenta alta resistência mecânica, alta dureza e boa resistência ao choque térmico e à oxidação. Sua excelente estabilidade química em ambientes severos, sugerem aplicações em motores automotivos e trocadores de calor, bem como ferramentas de corte cerâmicas para usinagem de alta velocidade de metais duros.

Outro nitreto com dureza considerável é o nitreto de alumínio (AlN), ele é usado como um isolador elétrico cerâmico com alta condutividade térmica. Os nitretos de metais de transição são usados como revestimentos de superfícies duras. Os filmes finos de TiN são utilizados como revestimentos superficiais duros resistentes à abrasão, com cores quase douradas, também é muito utilizado para fins decorativos. Para aplicações indústrias, várias cerâmicas compostas como $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}/\text{TiC}$ e $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ foram desenvolvidas.(RIEDEL, 2000)

2.3. Nitreto de silício

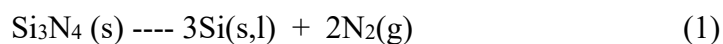
As cerâmicas a base de Si_3N_4 podem ser usadas para aplicações técnicas e de engenharia devido a suas diversas propriedades mecânicas e condutividade térmica a elevadas temperaturas. Além disso, sua baixa densidade, 3.2g cm^{-3} , pode oferecer componentes de menor massa e, por conseguinte uma vantagem importante em relação a outros materiais resistentes a elevadas temperaturas.

A fórmula química do nitreto de silício é Si_3N_4 e existe em quatro formas estruturais bem estabelecidas, a fase amorfa $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e as fases cristalinas, trigonal $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, hexagonal $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e a recente descoberta (1998) fase cúbica $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ formada em alta pressão ($>15\text{ GPa}$). (ZERR et al., 1999)(NISHIYAMA et al., 2017)

A fase amorfa é amplamente utilizada na indústria microelectrónica como filmes finos depositados a partir de precursores gasosos por CVD ou por tratamentos térmicos de polímeros contendo Si e N. As fases $\alpha\text{-}$ e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ requerem temperaturas altas para serem sinterizadas. Os pós produzidos comumente são o $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e o principal componente das cerâmicas de nitreto de silício com excelentes propriedades mecânicas é a fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.(HIERRA; SALAZAR, 2012)

O nitreto de silício forma essencialmente 70 % de ligações covalentes e 30 % de ligações iônicas, e é extremadamente refratário, capaz de suportar altas temperaturas sem perder suas propriedades. Suas ligações covalentes, fortemente direcionais e tridimensionais dão à cerâmica Si_3N_4 suas distintivas propriedades. Sua ligação química é devido à sobreposição dos orbitais híbridos $\text{sp}^3\text{-}$ de os átomos de silício com os orbitais híbridos $\text{sp}^2\text{-}$ dos átomos de nitrogênio, deixando um par de p-elétrons não ligado em cada átomo de N. (SANGSTER, 2005)(KROKE; SCHWARZ, 2004)

A forte força de ligação covalente do nitreto de silício significa baixos coeficientes de autodifusão. O Si_3N_4 dissocia em Si (sólido ou líquido dependendo da temperatura) e gás de N_2 do acordo a reação 1:(SINGHAL, 1976)



Devido ao grau da ligação covalente no nitreto de silício devem ser selecionadas temperaturas de sinterização muito altas. Esta dissociação será suprimida se o Si_3N_4 for usado em um ambiente com alta pressão de N_2 no meio, aumentando a temperatura de dissociação. O comportamento de vaporização do Si_3N_4 é complexo, além do silício gasoso também estão em equilíbrio outras substâncias voláteis, como SiN , Si_2N , Si_2 . (SINGHAL, 1976)

2.3.1. Fases químicas

Acima de 1000 °C a fase amorfa $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ pura tende a ser um composto estreitamente estequiométrico com propriedades semelhantes às das formas cristalinas. A fase amorfa está geralmente presente como uma película vítrea fina caracterizada por uma espessura quase constante que está presente em quase todos os limites de grãos, independentemente da orientação destes. Esta fase amorfa do limite de grão desempenha um papel importante nas propriedades do material, tais como resistência à fluência, condutividade térmica e resistência à oxidação, que por sua vez leva à deterioração dos materiais cerâmicos em temperaturas elevadas (HIERRA; SALAZAR, 2012). Os processos de tratamento térmico e diferentes composições de aditivos podem cristalizar a fase amorfa melhorando suas propriedades, mas com a eliminação da fase vítrea do limite de grão, a perda de massa promove a diminuição da quantidade da fase amorfa, diminuindo também a resistência à flexão e a resistência à fratura por alterações microestruturais. (HIERRA; SALAZAR, 2012)(SANGSTER, 2005)

Após diversas pesquisas e incertezas enquanto à estequiometria, as fases e estruturas cristalinas do nitreto de silício sólido foram estabelecidas em 1958. O composto estequiométrico Si_3N_4 existe em duas modificações cristalinas, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Uma das maiores revisões apresentada em 1996, estabelece que ambas as fases α e β são semelhantes tanto estruturalmente e quanto termodinamicamente. A evidência experimental indica que a formação das duas fases é determinada principalmente por fatores cinéticos e não por termodinâmicos (WANG et al., 1996). Muitas vezes ambos são chamados hexagonais e coexistem conjuntamente para produzir as distintas propriedades para suas muitas aplicações cerâmicas.

Inicialmente ambas fases eram produzidas sinteticamente, evidências posteriores mostraram sua existência natural em certos meteoritos. A fase α - Si_3N_4 ocorre na natureza como um mineral raro (nierite) em meteoritos condríticos comuns e enstatitas (SANGSTER, 2005) (RILEY, 2000). A temperatura inicial de transformação para a fase β - assume-se próximo de 1400 °C na presença de uma fase líquida através de um processo de reprecipitação da solução, ou acima de 1600 °C por um processo de fase vapor (SAJGALIK, 1991)(KITAYAMA et al., 1998)(KRAMER, 1994). A fase γ - Si_3N_4 forma-se em pressões e temperaturas altas de processo, mas é metaestável em aproximadamente 0,1 Mpa e temperaturas ≤ 1400 °C. (HIERRA; SALAZAR, 2012)(SANGSTER, 2005)

2.3.2. Cristalografia

As revisões das últimas décadas sobre a cristalografia, química do cristal e defeitos de rede do Si_3N_4 , concluem definitivamente que a estrutura de α - Si_3N_4 é o grupo espacial P31/c e que suas constantes de rede e variações na sua densidade dependem do oxigênio incluído. (SANGSTER, 2005)(WANG et al., 1996) Também têm sido reportadas controvérsias do grupo espacial do β - Si_3N_4 , pode ser P63/m com simetria de espelho ou P63 sem simetria de espelho. As diferenças entre P63/m e P63 são deslocamentos atômicos muito leves a partir de um plano de simetria nominal. Na estrutura P63 nenhum dos átomos de N é exatamente coplanar com os átomos vizinhos de Si. Esta controvérsia tem sido tratada por um lado, como um problema de medição e interpretação por Wang et al. (WANG et al., 1996) e, por outro lado Ching et al. (CHING; OUYANG; GALE, 2000), mostraram evidências de que a fase β existe em ambas modificações. Nas 3 fases de α -, α - e β -, as configurações atômicas locais mais estáveis consistem em tetraedros de SiN_4 unidos em seus vértices em uma rede tridimensional, hexagonal. (Figura 2.1) Os átomos de silício estão localizados no centro do tetraedro e cada átomo de nitrogênio em coordenação trigonal e aproximadamente planar por três átomos de silício, de modo a ligar três tetraedros SiN_4 . A diferença entre as estruturas das fases α e β é o empilhamento na direção [0001]. Os planos no α - Si_3N_4 têm a sequência de empilhamento

ABCDABCD.... e os planos na fase β - Si_3N_4 são empilhados em sequência ABAB.... Isso cria duas estruturas, a fase β - Si_3N_4 tem canais longos na direção c enquanto a fase α - Si_3N_4 possui cavidades. (WANG et al., 1996) (ZIEGLER; WOTTING, 1987)

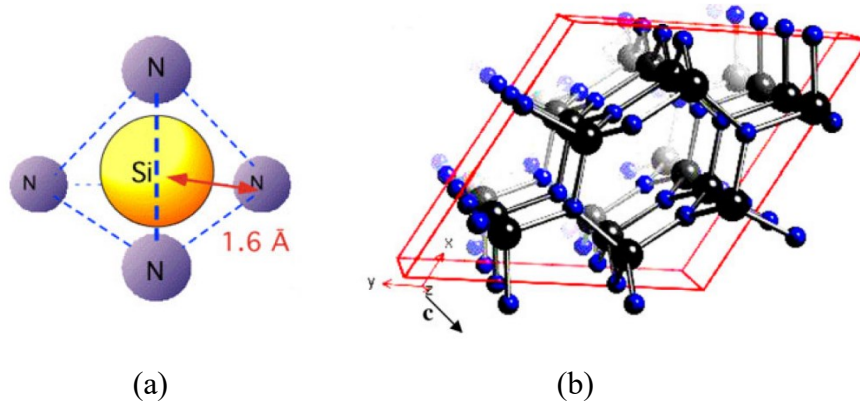


Figura 2.1 (a) estrutura cristalina de um tetraedro de SiN_4 e (b) Célula unitária do SiN_4 (KRSTIC; KRSTIC, 2012)

Para a fase cúbica de alta pressão, γ - Si_3N_4 (as vezes referenciado como c- Si_3N_4), a simetria reportada é $Fd\bar{3}m$ com célula unitária de $a = 0,77381$ nm. em temperaturas entre 1600-1800 °C (SCHWARZ et al., 2000).

A célula unitária cúbica γ - Si_3N_4 tem uma estrutura de tipo espinelio em que dois átomos de silício coordenam seis átomos de nitrogênio octaedralmente e um átomo de silício coordena quatro átomos de nitrogênio tetraedralmente. A coordenação de seis vezes resulta em um empacotamento atômico significativamente mais próxima e densidade quase 26% superiores àquelas das fases hexagonal. Os átomos de N têm uma sequência de empilhamento ABCABC... com um N comum a um tetraedro de Si e dois octaedros. (HIERRA; SALAZAR, 2012)(SANGSTER, 2005)(RILEY, 2000)

A transformação de β - Si_3N_4 para formar γ - Si_3N_4 parece ocorrer por rearranjo das camadas de empilhamento de N, que inicia a separação parcial do tetraedro SiN_4 e formação de octaedro SiN_6 com alta densidade. (SANGSTER, 2005)

Pesquisadores propuseram que as diferenças entre as dimensões das células unitárias e a densidade relacionadas às fases α e β estejam associadas aos teores de oxigênio na estrutura α - Si_3N_4 , e que sua neutralidade elétrica e estabilidade estrutural é mantida pela substituição de alguns átomos de

nitrogênio pelo oxigênio, ou pela criação de vacâncias de silício. Estudos combinando análises de oxigênio e estrutura determinaram que o α - Si_3N_4 seria um oxinitreto e propuseram diversos conteúdos de oxigênio (0.05 – 1.48% em massa). Outros estudos mostraram que, embora oxigênio possa realmente se dissolver na rede α - Si_3N_4 , a maioria aparece como um óxido superficial. No entanto, observaram que existe uma relação muito estreita entre o teor de oxigênio medido e os parâmetros estruturais do cristal, uma vez que a dimensão do eixo “c” e o volume da célula unitária aumentam com a diminuição do teor de oxigênio, enquanto o tamanho do eixo “a” é quase independente do conteúdo de oxigênio. (WANG et al., 1996)

Mais tarde, concluiu-se que, mesmo que oxigênio não seja um requisito necessário para a estabilidade da estrutura do α - Si_3N_4 , esta fase é capaz de acomodar grandes quantidades deste elemento, dependendo da sua disponibilidade no ambiente de processamento. As variações de densidade e dimensões da célula unitária do α - Si_3N_4 são atribuídas à quantidade de oxigênio na sua estrutura, que está associada a diferentes rotas de preparação de pó. (HIERRA; SALAZAR, 2012)

As propriedades mecânicas das cerâmicas de nitreto de silício estão intimamente ligadas à transformação de fase de α para β - Si_3N_4 . (HIERRA; SALAZAR, 2012)

2.4. Métodos de síntese de nitreto de silício

As propriedades das cerâmicas de nitreto de silício dependem em grande parte da qualidade dos pós de partida. Os pós de nitreto de silício podem ser sintetizados por reação de amônia com vários compostos de silício tais como silício elementar, dióxido de silício, tetracloreto de silício gasoso e silano.

As rotas para a sínteses de pós de nitreto de silício incluem as seguintes tecnologias:

- Nitretação carbotérmica direta de silício.
- Síntese a partir da decomposição da diimida (H_2N_2).
- Síntese por CVD assistido por plasma (PECVD).
- Reações induzidas por laser.

- Pirólise de compostos organo-silício.

A redução carbotérmica e nitretação simultânea (CRN) da sílica tem sido um dos processos mais utilizados e é reconhecido como um método aceitável para a síntese de pó de nitreto de silício de uma qualidade razoável a partir da alta pureza e controle do monóxido de silício (LICKO; FIGUSCH; PÚCHYOVÁ, 1992). A CRN é um método flexível que pode incluir aditivos de sinterização. Óxidos como MgO, Y₂O₃, Al₂O₃ e óxidos de terras raras podem ser adicionados puros ou em combinação (KURT, 2009) (KARAKUS; KURT; DURAN, 2013). Foram sintetizados pós de nitreto de silício utilizando um forno tubular, por redução da sílica com carbono em alta temperatura (1450 °C) e reações simultâneas de nitretação. (ÇALIŞKAN; KOCAMAN, 2016) (PAVARAJARN; PRECHARYUTASIN; PRASERTHDAM, 2010). Via nitretação direta de pó de Si, sem catalizador, foram sintetizados *nanobelts* finos cristalinos (WANG et al., 2008). Os pós de nitreto de silício obtidos por este método são usados em vários campos, como em aplicações químicas, sistemas resistentes ao desgaste, componentes refratários, etc.

O processo da decomposição da diimida, amplamente utilizado, envolve a reação de tetracloreto de silício ou silano (SiH₄) com amônia e subsequente decomposição térmica do dímero de silício (Si(NH)₂). Outra rota alternativa é a reação de amônia com SiCl₄ na fase gasosa, a temperaturas entre 800 e 1100 °C forma nitreto de silício amorfo o qual cristaliza com posterior aquecimento a 1500 °C. (JANIGA; SIN; FIGUSCH, 1991)

A produção de finos filmes de Si₃N₄ por deposição química em fase vapor (CVD) é muito utilizada para a passivação superficial e camadas dielétricas na fabricação de dispositivos semicondutores (PIERSON, 1992)(B. WACHTMAN; A. HABER, 1993). Os sistemas mais frequentemente usados para a preparação destes filmes são SiH₄-NH₃ e SiCl₄-NH₃. A deposição de filmes amorfos por CVD a 1100 °C usando uma mistura de SiCl₄-NH₃ foi avaliado por Yi e colaboradores. Os filmes finos produzidos foram amorfos e apresentaram produtos intermediários com ligações N-H. O maior taxa de deposição foi obtido a 300 Torr (YI et al., 1987).

Outro método comum para a sínteses de filmes finos de nitreto de silício (SiN_x) é CVD-assistido por plasma (PECVD), uma vantagem deste método é que permite a deposição dos filmes em temperaturas mais baixas e permite

utilizar substratos sensíveis a temperaturas elevadas. Este processo em baixa temperatura geralmente envolve reações químicas complexas da mistura de gases dos compostos de silício, amônia e nitrogênio, resultando em filmes amorfos de Si_3N_4 . Foi reportado a cristalização de filmes finos de SiN_x por PECVD em temperaturas de deposição entre 448 e 573 K e com tratamento térmico em temperaturas maiores que 1148 K em ar. Os produtos formados correspondem a α - Si_3N_4 cristalino e SiO_xN_y amorfo. A formação de cristais foi acompanhada pela formação de grandes buracos e fissuras internas. (JEHANATHAN; SAUNDERS; DELL, 2007a)

Estes métodos tradicionais têm algumas desvantagens, tais como fases químicas ou impurezas não desejadas; amplo tamanho das partículas; morfologias irregulares e alto grau de aglomeração. Modificações no processo podem superar estas desvantagens, tais como sínteses a partir de precursores poliméricos (YU et al., 1995), ou reação em fase gasosa impulsionada por laser ou plasma. (SWIHART, 2003)

Pó de nitreto de silício pode ser também produzido diretamente usando particulado fino de sílica na presença de carvão e nitrogênio. Uma mistura de α e β - Si_3N_4 pode ser obtida por prensagem isostática (RBSN) a frio e 200 Mpa e posterior aquecimento prolongado em atmosfera de nitrogênio ou amônia entre 1000 e 1450 °C. (HIERRA; SALAZAR, 2012)(OMIDI; BAKHSHI; GHASEMI, 2014)

2.4.1. Reação em fase vapor

O objetivo do processo de condensação de vapor químico (CVC) é que ajustando os parâmetros de processamento durante a síntese se pode suprimir a formação do filme e aumentar a nucleação homogênea de partículas no gás. Ajustando o tempo de residência das moléculas precursoras pela alteração do caudal do gás, a pressão do sistema e dos precursores, ou a temperatura do reator, pode resultar na produção de partículas nanométricas de metais e cerâmicas em vez de finas filmes como no processamento de deposição de vapor químico (CVD). (HAHN, 1997)

Em geral, o processo CVD é uma técnica de deposição de filmes e revestimentos amorfos, monocristalinos ou policristalinos para uma ampla gama de aplicações. Os precursores comuns usados neste processo são metais e hidretos, halogenetos e halo-hidretos metálicos, e compostos orgânicos metálicos. Os revestimentos cerâmicos aplicados por CVD protegem ao material contra o desgaste, atrito, oxidação e corrosão. Na deposição uma reação heterogênea é procurada, enquanto que em reatores de síntese de pó, se a frequência de colisões moleculares na fase gasosa é grande o suficiente para causar nucleação homogênea, o pó é formado como produto. (PIERSON, 1992)(RAHAMAN, 2003)

O processo CVD envolve as etapas mostradas na Figura 2.2. As espécies ativas geradas a partir dos reagentes gasosos são transportados para a câmara de reação, se a temperatura estiver acima daquela de decomposição das espécies intermediárias formadas dentro do reator, pode ocorrer a reação homogênea da fase gasosa formando pó e subprodutos voláteis. Em temperaturas abaixo da dissociação das fases intermediárias, ocorre a difusão/convecção destas espécies através de uma camada fina na superfície do substrato, na interfase gás-sólido ocorre a reação heterogênea e se produz as espécies do depósito e os subprodutos. Os precursores e subprodutos gasosos não reagidos serão transportados para fora da câmara de deposição.(CHOY, 2003)

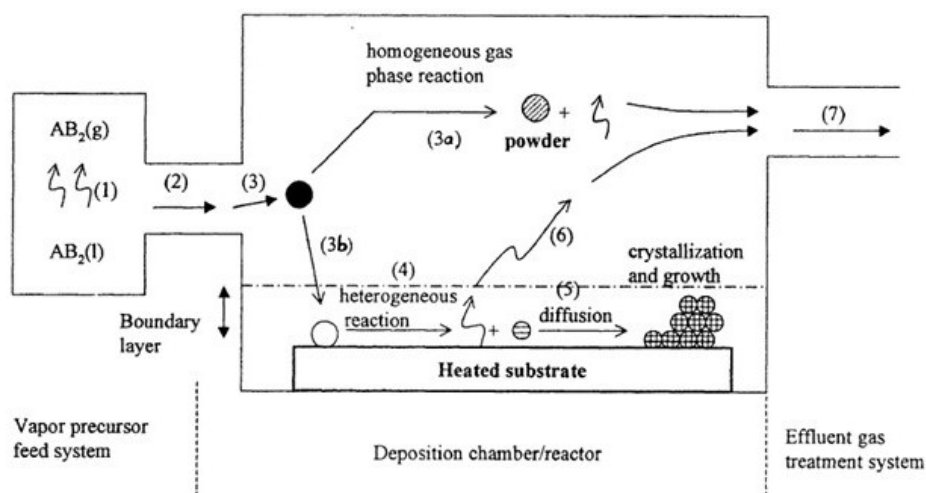


Figura 2.2 Ilustração esquemática das etapas que envolve o processo CVD.(CHOY, 2003)

Pós finos de nitreto de silício podem ser produzidos diretamente pela reação de amônia com compostos gasosos de silício, tais como tetracloreto ou silano. Os pós produzidos por reação em fase vapor são de densidade comparativamente baixa, o motivo pode ser o alto grau de aglomeração juntamente com a formação de *whiskers* de Si_3N_4 . Geralmente a qualidade do pó é avaliada após a sinterização.

Existem várias rotas para a produção de pó de nitreto de silício nanoestruturado a partir da amonólises de silanos e cloretos de silício: CVD a baixa pressão, indução por laser ou por um sistema de plasma, ou por reação química em reatores a temperaturas altas. Embora, todos estes métodos tenham suas vantagens, a reação em fase gasosa $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3$ é favorecida para a produção de nitreto de silício em larga escala e menores custos. (SWIHART, 2003)

Misturas de $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ e $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$ foram estudadas a nível laboratório a temperaturas entre 600 e 1400°C. Sem a presença de amônia precipita-se silício elementar com baixo conteúdo de nitrogênio. Nas misturas com excesso de amônia a precipitação de nitreto de silício é quase estequiométrica. Quando é sintetizado entre 600 e 1000 °C produtos com ligações Si-H são formados; a temperaturas maiores estes compostos já não são encontrados. Partículas com tamanho aproximado de 0,2 μm foram obtidas. Uma cristalinidade parcial nos produtos é obtida a 1400 °C, a temperaturas mais baixas os produtos são amorfos. (JANIGA; SIN; FIGUSCH, 1991)

Processos de amonólises em fase gás de clorossilanos podem ser uma alternativa para a produção de pó de nitreto de silício. O metiltriclosilano é utilizado para a deposição de filmes do SiC. Ziegenbalg et al. (ZIEGENBALG et al., 2001) estudaram a produção de nitreto de silício a partir deste composto a temperatura ambiente e a temperaturas entre 600 e 900 °C. Para completa conversão do metiltriclorosilano é requerido um excesso de amônia e sua conversão aumenta com o incremento da temperatura da reação. Acima de 850 °C a conversão é completa, produtos intermediários contendo Si-N-Cl são formados e grupos CH_3 ainda estão presentes no pó. O cloreto de amônio (NH_4Cl) sólido é formado como subproduto, a temperaturas acima de 300 °C o cloreto se descompõe e a 900 °C a declorinação é completa. O pó produzido pode ser cristalizado a nitreto de silício alfa por tratamento térmico a 1500 C. O pó obtido é equivalente ao pó produzido por amonólise do SiCl_4 .

Vongpayabal e Kimura (VONGPAYABAL; KIMURA, 2005) estudaram a cinética da ammonólise do monóxido de silício mantendo intencionalmente altos níveis de amônia para que sua dissociação não afete a formação do pó de nitreto de silício nanoestruturado. Em um reator de fluxo tubular vertical a uma pressão ligeiramente maior que a pressão atmosférica, a partir de partículas amorfas de SiO_2 que reagem com excesso de NH_3 por 30 minutos são obtidos pós de nitreto de silício amorfo. Tratamento térmico com amônia a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas ou a $1560\text{ }^\circ\text{C}$ com nitrogênio por 5 horas este produto é cristalizado. SiO não reagido pode sublimar quando é aquecido e formar oxi-nitreto de silício. ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$). A equação de primeira ordem com respeito à concentração do SiO foi proposta para a síntese de pó nanoestruturado. O tamanho médio das partículas é proporcional ao tempo de residência dos reagentes e à temperatura de reação.

Outros agentes mineralizantes também foram avaliados, pós de Si_3N_4 foram obtidos a partir da reação de pós de SiO_2 e NH_3 com a adição de nitreto de magnésio. À temperatura de reação de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ e por um tempo de ao menos 3.5 horas, pós contendo entre 90 e 96% de nitreto de silício com tamanho de grão de $0,5\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ foi obtido. (PAWELEC et al., 2002)

2.5. Nucleação

A relação superfície-volume muito alta nas nanopartículas é uma de suas características mais críticas. As grandes frações de átomos de superfície e seus efeitos de tamanho e forma ultrafinas fazem que as nanopartículas exibam propriedades claramente diferentes do *bulk*. A evolução das nanopartículas em fase vapor ou líquido envolve três etapas fundamentais: nucleação, coalescência e crescimento.

A nucleação é caracterizada pela aparição de pequenas regiões com arranjo ordenado de átomos ou moléculas, e na etapa de crescimento, estas regiões, após se estabilizarem como núcleos da nova fase, crescem formando cristais. A nucleação ocorre através de dois principais mecanismos: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. A nucleação homogênea ocorre em alguns materiais altamente puros, e supõe a mesma probabilidade de formação de núcleos em qualquer dado volumem ou superfície do sistema; sob condições específicas, o

próprio movimento aleatório dos átomos ou moléculas resulta no ordenamento dos mesmos. Na nucleação heterogênea a existência de partículas estranhas, impurezas ou materiais introduzidos deliberadamente, ou limites de fase, podem favorecer a nucleação. (MANRICH; ZANOTTO; HAGE JR, 1992) (SCHMELZER, 2005)

Quando a concentração dos monômeros (átomos, íons ou moléculas) de um sólido se torna suficientemente alta, agregam-se em pequenos *clusters* através da nucleação homogênea. Com o fornecimento contínuo destes monômeros o crescimento acelera e esses *clusters* tendem a se unir e crescer para formar um conjunto de *cluster* maior. Devido a suas altas superfícies específicas, as nanopartículas apresentam alta reatividade e forte tendência para a aglomeração. (TJONG; CHEN, 2004)

Muitos fenômenos físico-químicos ocorrem durante a produção de pós por reações em fase gasosa. Em altas temperaturas, os processos de coagulação e sinterização, dominam a geração em fase gasosa de pós cerâmicos. A forma e tamanho das partículas formadas são definidas pela interação dos dois processos. (KOCH; FRIEDLANDER, 1990)(LEHTINEN; ZACHARIAH, 2002)

Os dois mecanismos de sinterização considerados dependem da força das ligações entre as partículas primárias. São chamados de mudança de área de superfície, aqueles com ligações fortes, sendo o mecanismo principal a coalescência. As partículas primárias subsequentemente se fundem para formar um compacto de partícula. No segundo mecanismo com ligações fracas, o aglomerado se compacta pelo rearranjo das partículas primárias. No entanto, ao final, os constituintes do aglomerado podem coalescer para formar uma partícula totalmente compactada. Na realidade a sinterização pode ser uma interação entre esses dois mecanismos. (NAKASO et al., 2002)

3 Fundamentos Termodinâmicos

3.1. Considerações termodinâmicas

As considerações termodinâmicas da síntese de nitreto de silício a partir da nitretação do cloreto de silício serão avaliadas a partir dos gráficos de composição de equilíbrio vs temperatura e energia livre padrão de Gibbs, obtidos com o auxílio do programa HSC Chemistry versão 6.0.

3.1.1. Agente nitretante

A reação em fase gasosa de cloretos metálicos voláteis e amônia a temperaturas elevadas é uma forma favorável de produzir nanopartículas de nitreto ou oxinitreto. A maior energia livre padrão de formação de nitretos com NH_3 é mais favorável que as reações similares com N_2 . O uso de NH_3 também é vantajoso cineticamente, o N_2 é quimicamente inerte por causa de sua grande energia de ligação. As reações com nitrogênio diatômico vão requer elevadas energias de ativação para romper a sua tripla ligação. Para sua divisão são necessários 954,4 kJ/mol nas condições ambientais.

Embora estável a temperatura ambiente, a amônia é termodinamicamente instável em temperaturas acima de 185 °C em relação ao nitrogênio diatômico e ao hidrogênio. (Figura 3.1) No entanto, a reação de decomposição da amônia é cineticamente lenta quando comparada com o tempo de residência no reator de nitretação. Por tanto, a decomposição de NH_3 ocorre realmente, mas se processa de maneira lenta, não alterando significativamente a quantidade de NH_3 presente e disponível para reagir. (CAVALCANTE DI LELLO, 1998) (MITTEMEIJER; SOMERS, 1997)

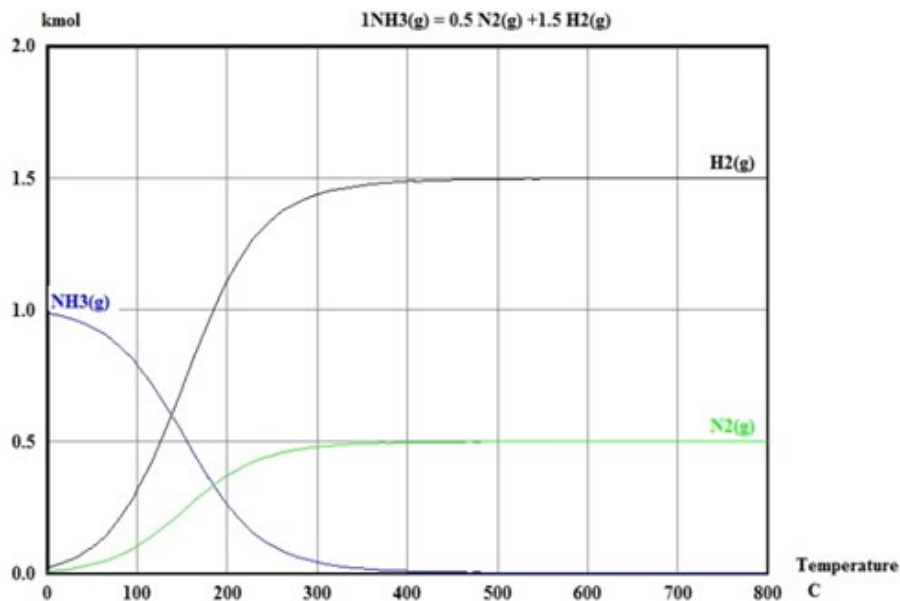
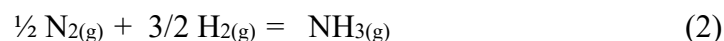


Figura 3.1 Composição de equilíbrio vs. Temperatura

A temperatura mínima para ativação térmica eficiente da amônia é aproximadamente 550 °C. O potencial químico do hidrogênio e do nitrogênio na amônia não dissociada à pressão atmosférica é elevada em altas temperaturas. O uso de amônia não dissociada à pressão ambiente é equivalente ao uso de gás nitrogênio e gás hidrogênio em altas pressões para a seguinte reação:



Além disso, o nitrogênio e hidrogênio produzidos pela decomposição da amônia estão em estado nascente e, por tanto, muito reativos. (K. T. JACOB, R. VERMA, 2002)

3.1.2. Espécie precursora do silício

Uma análise termodinâmica sobre a viabilidade das reações para a síntese do nitreto de silício a partir de precursores silano, óxido e cloreto de silício com amônia como agente nitretante, é apresentado na Figura 3.2 para a faixa de temperatura entre 0 a 1273 K.

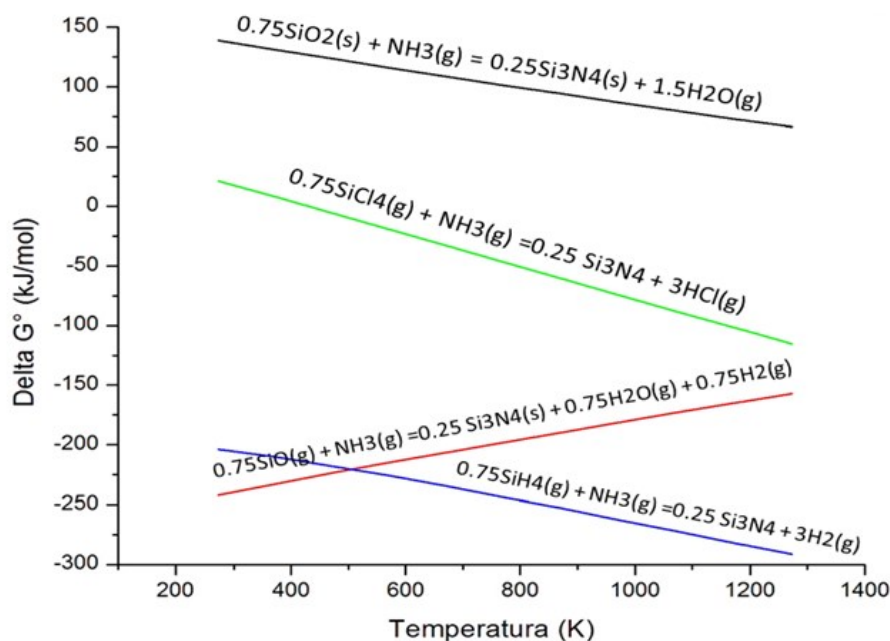


Figura 3.2 Energia livre padrão de Gibbs para formação de Si₃N₄ vs. Temperatura para precursores de silício.

Todas as reações exibidas na Figura 3.2 são balanceadas para um mol de amônia como reagente. Todas as reações à exceção do monóxido de silício têm inclinação negativa (variação de entropia positiva), indicando que as reações se tornam mais favoráveis com o aumento da temperatura. Para a reação de dióxido de silício a variação da energia padrão de Gibbs é positiva para toda a faixa de temperatura, indicando uma menor eficiência da nitretação. Na obtenção de nitreto de silício, o SiO₂ é reduzido com silício elementar (Si) a altas temperaturas para gerar monóxido de silício gasoso (SiO). A nitretação com amônia deste monóxido é favorável em toda a faixa de temperatura.

A reação de cloreto de silício com amônia para formar seu respectivo nitreto está associado a uma mudança negativa da energia padrão de Gibbs acima dos 400 K, sendo mais favorável com o aumento da temperatura. O SiCl₄ é volátil a temperatura ambiente, fazendo com que a sua nitretação seja possível a temperaturas baixas. Na Figura 3.3 observa-se que SiCl₄ tem maior tendência à vaporização que outros cloretos também sintetizados por esta rota. Na síntese de Si₃N₄ a partir de silano (SiH₄) e amônia, o silano é um melhor precursor do que o SiCl₄, a energia padrão de Gibbs desta reação alcança valores mais negativos.

Mas, além de ser perigoso devido a sua espontânea inflamabilidade no ar, os custos de produção usando silano como matéria-prima são altos.

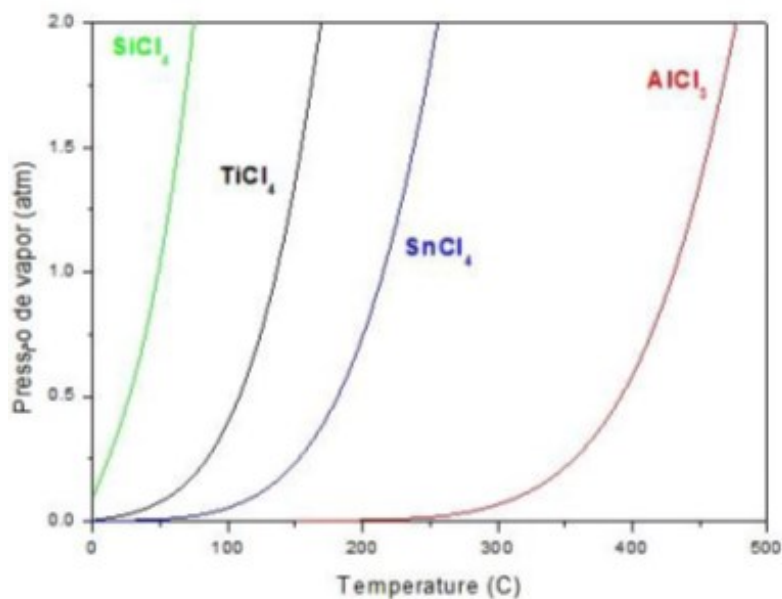


Figura 3.3 Pressão do vapor de cloretos vs. Temperatura.

A partir da análise dos precursores de silício, a forma mais conveniente de sintetizar nitreto de silício é a nitretação do cloreto de silício.

3.1.3. Reação de nitretação

A partir de precursores de halogenetos da fase vapor uma ampla gama de cerâmicos não óxidos são sintetizados. A partir do SiCl₄ é sintetizado Si₃N₄ com NH₃ como fonte de nitrogênio. O nitreto de titânio (TiN) e nitreto de alumínio (AlN) são também sintetizados similarmente por esta rota. A Figura 3.4 de Energia livre de Gibbs para estas reações mostra que são termodinamicamente favoráveis para temperatura abaixo de 700 K.

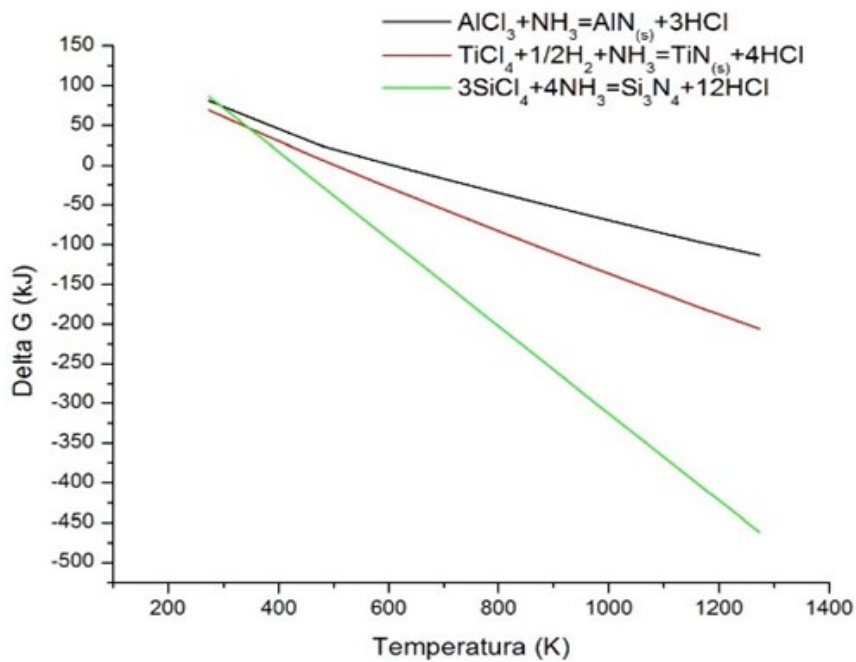


Figura 3.4 Energia livre de Gibbs vs. Temperatura para a síntese de 1 mol de nitretos de Si, Ti e Al a partir de seus cloretos.

A través do diagrama de especiação para o sistema reacional Si-Cl-N-H apresentado na Figura 3.5, podemos observar a formação de nitreto de silício e de cloreto de amônio a partir da reação de nitretação do cloreto de silício com amônia:

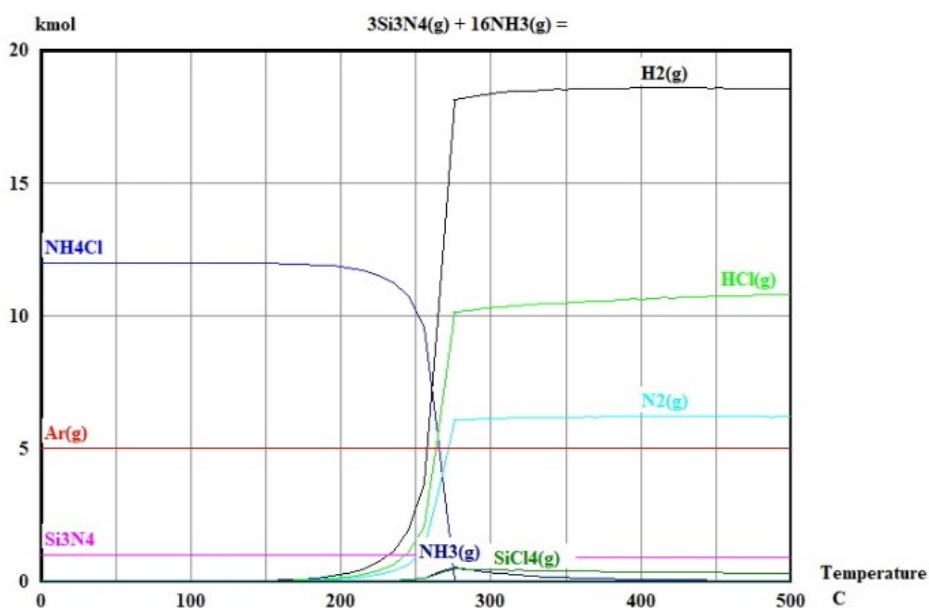


Figura 3.5 Composição de equilíbrio vs. Temperatura para o sistema reacional Si-Cl-N-H.

Na reação estequiométrica de formação de 1 mol de Si_3N_4 se formará 12 moles de NH_4Cl segundo a equação 3. Este subproduto sólido é estável em temperaturas inferiores a $270\text{ }^\circ\text{C}$, a maiores temperaturas o cloreto de amônio começa sua transformação do estado sólido para gasoso, e o aquecimento subsequente causa a decomposição do produto remanescente, seguido pela liberação de cloreto de hidrogênio e amônia, que por sua vez se decompõe em N_2 e H_2 , do acordo com as reações 3 e 4, como pode ser observado na Figura 3.6.

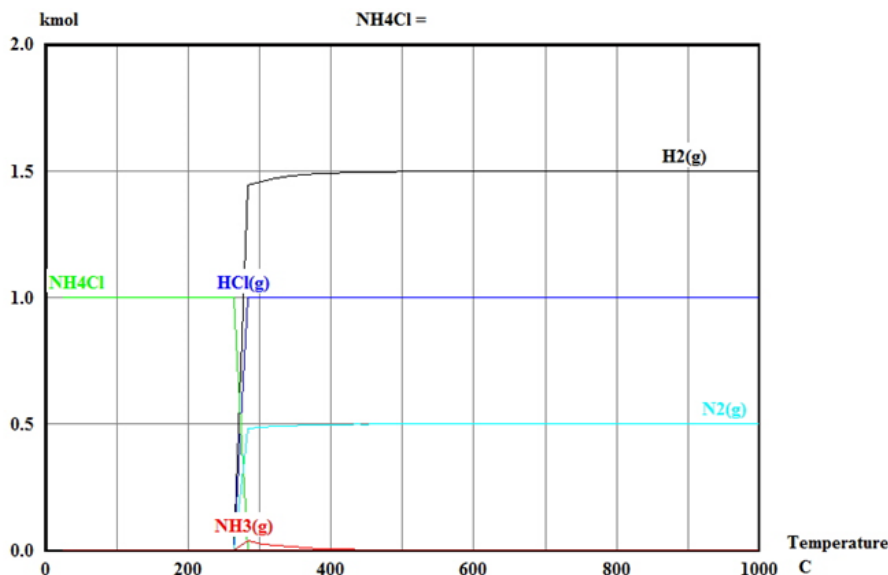
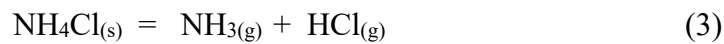
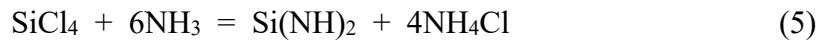


Figura 3.6 Estabilidade do NH_4Cl com a Temperatura.

A reação de nitreção do cloreto de silício com amônia é muito rápida na fase gasosa e resulta em a formação de um pó fino. Dependendo da temperatura, razão molar dos reagentes e tempo de retenção, produtos amorfos de composição variada são obtidos. Produtos intermediários gasosos são formados, mas dificilmente detectados pela rapidez da reação. A formação de silanos, hidretos de silício e nitrogênio, foi provada e suas decomposições dependem da temperatura e a presença de NH_3 ou NH_4Cl . (GRIECO; WORTHING; SCHWARTZ, 1968)(ZIEGENBALG et al., 1999)

Quando NH_3 está presente em excesso, silicoimida ($\text{Si}(\text{NH})_2$) e NH_4Cl são os principais produtos. A temperatura ambiente ocorre a reação 5.



Quando ambos os produtos misturados são aquecidos em uma atmosfera de nitrogênio ou amônia, a amônia é liberada pelo aquecimento da silicoimida, e a formação do nitreto de silício é provável na faixa de temperatura entre 525 e 800 °C. A amônia não reagida é precipitada como NH_4Cl após do resfriamento dos gases até a temperatura ambiente.

Como é mostrado na Figura 3.7 do acordo com o incremento da temperatura, o cloreto de amônio pode ser decomposto com formação de HCl até conversão completa do acordo com as reações seguintes:

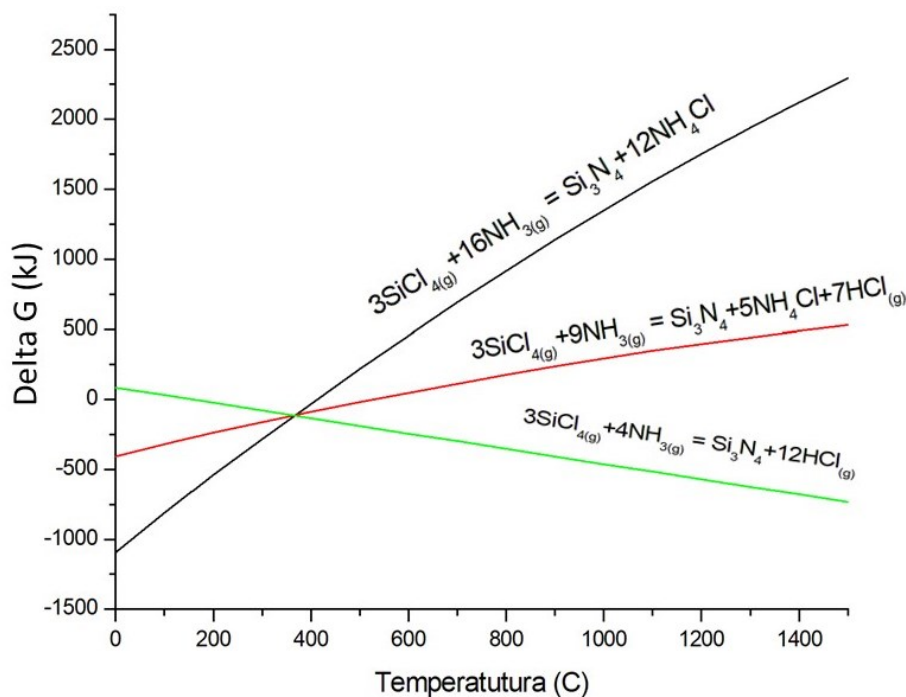
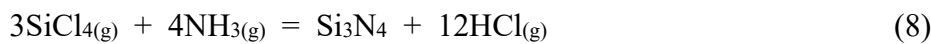
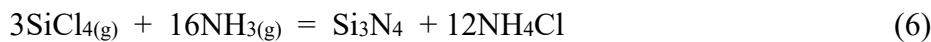


Figura 3.7 Energia livre de Gibbs vs. Temperatura para a decomposição de NH_4Cl com formação de HCl.

A temperaturas acima de 300 °C a formação de HCl é favorecida termodinamicamente.

3.1.4. Estabilidade do nitreto de silício

Na Figura 3.8 são mostradas a energia livre de Gibbs das possíveis rotas de oxidação do nitreto de silício.

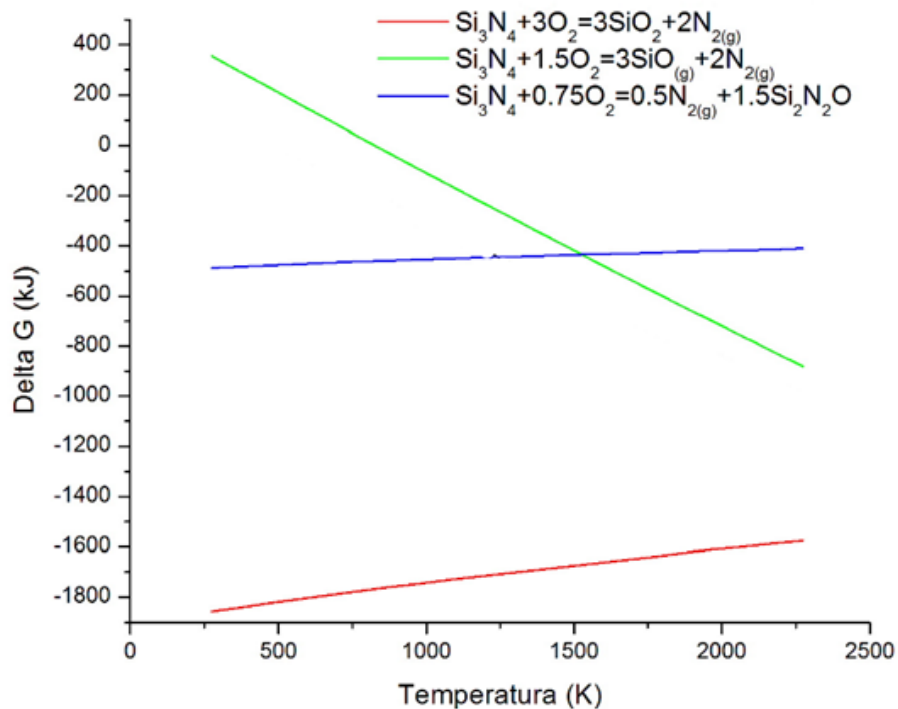


Figura 3.8 Energia livre de Gibbs para as reações de oxidação do nitreto de silício em função da Temperatura.

A oxidação do nitreto de silício até a formação do dióxido de silício é favorecida em toda a faixa de temperatura, e ainda maior a temperatura ambiente. O monóxido de silício é um gás intermediário formado acima dos 1000 K. A formação do oxinitreto de silício tem uma variação da energia livre de Gibbs de aproximadamente -500 kJ para toda a faixa de temperatura.

Os diagramas de predominância (Figuras 3.9 e 3.10) construídos para o sistema reacional Si-N-O representa as regiões de estabilidade termodinâmica para Si_3N_4 , Si_2ON_2 e SiO_2 em função das pressões parciais de oxigênio e nitrogênio para as temperaturas de 300 °C e 1500 °C respectivamente.

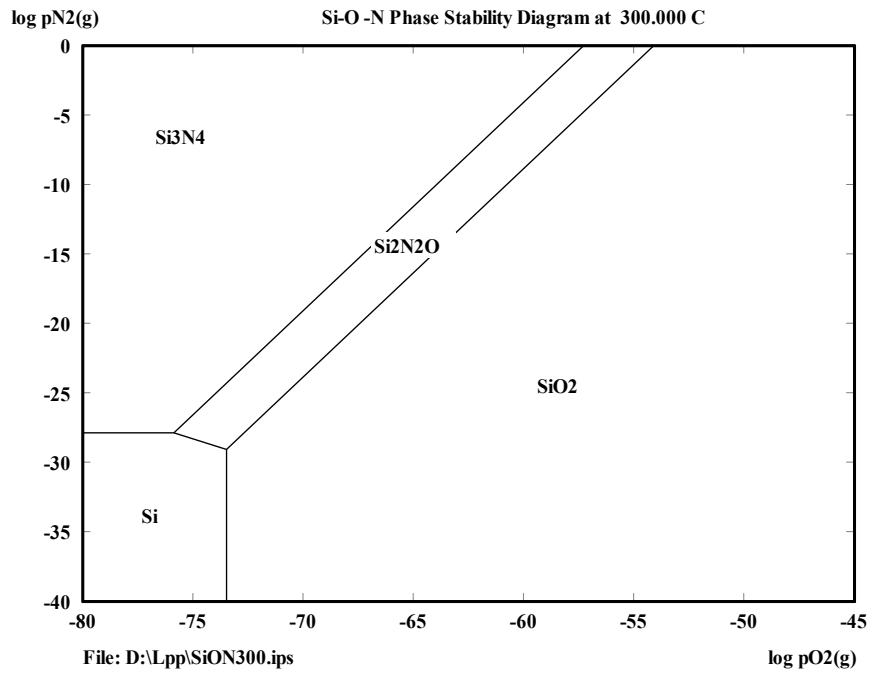


Figura 3.9 Diagrama de predominância para o sistema Si-O-N a 300 °C.

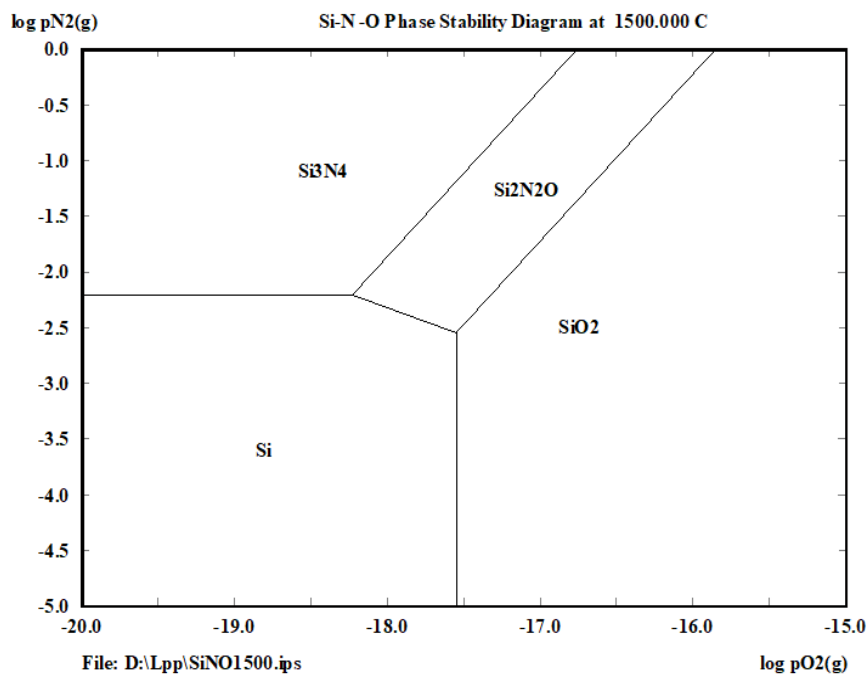


Figura 3.10 Diagrama de predominância para o sistema Si-O-N a 1500 °C

Nos diagramas de predominância pode ser observado que tanto nitreto como o oxinitreto de silício são estáveis para pressões muito baixas de oxigênio

e que o provável mecanismo de formação de óxido ocorra através de uma etapa intermediária de formação de oxinitreto.

A Figura 3.11 mostra o diagrama de predominância para o sistema Si-N-O em diferentes temperaturas para uma pressão de N₂ igual a 0,79 atm.

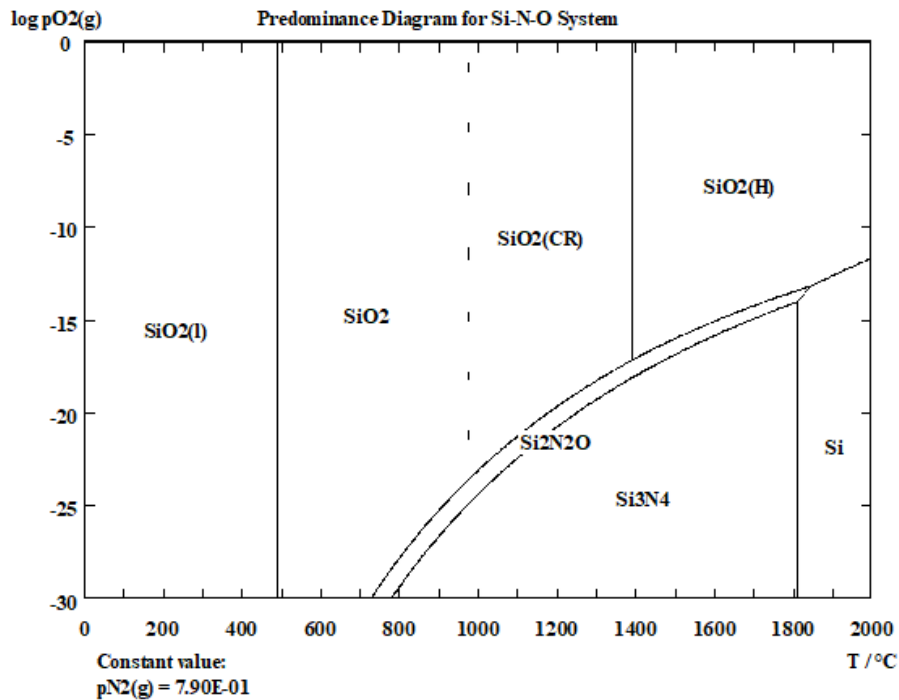
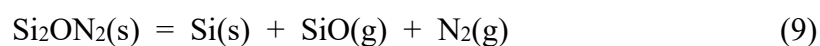


Figura 3.11 Diagrama de predominância para o sistema Si-N-O para uma pressão parcial do nitrogênio igual a 0,79 atm.

A partir do diagrama de predominância e de valores de energia padrão de Gibbs pode ser observado que a formação de nitreto de silício é favorecida com o aumento da temperatura, e, portanto, a tendência à oxidação é diminuída. Dos diagramas observamos que a área de predominância do oxinitreto de silício é estreita e a área de predominância do nitreto de silício aumenta com a temperatura, diminuindo a pressão parcial do oxigênio, mas sempre mantendo a camada de oxinitreto. Dependendo da cinética da reação de oxidação e a temperatura, a camada de Si₂ON₂ pode quase completamente oxidar a SiO₂. Em várias investigações experimentais da oxidação de materiais de Si₃N₄ ambos óxidos foram identificados.

A decomposição térmica do Si₂ON₂ ocorre pela seguinte reação:



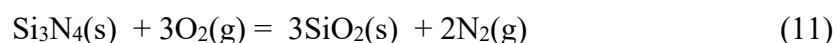
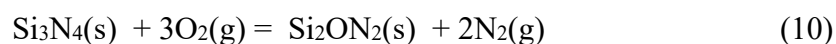
A presença de oxigênio na estrutura do oxinitreto de silício diminui a possibilidade da oxidação. A oxidação mais lenta do Si_3N_4 amorfo, em comparação ao SiC , e sua melhor resistência à oxidação há sido associada à camada de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Ambos os dois materiais, Si_3N_4 e SiC , são usados como materiais estruturais de alta temperatura de fato pela formação e estabilidade desta camada protetora contendo principalmente SiO_2 (SINGHAL, 1976). Foi sugerido que a permeação de oxigênio através da camada de oxinitreto foi o processo de limitação da taxa de oxidação com duas etapas interligadas, a permeação e a substituição de oxigênio para o nitrogênio no oxinitreto, altamente impermeável ao oxigênio (RILEY, 2000). Estudos da energia livre de Gibbs para o SiO_2 em suas várias formas (amorfa e cristalina) revelaram que a natureza de formação de SiO_2 formada pela oxidação de Si_3N_4 depende de vários fatores, como impurezas e aditivos presentes, sua porosidade, a atmosfera e a temperatura.

As teorias desenvolvidas para interpretar as possíveis rotas de oxidação do Si_3N_4 , são a oxidação ativa com formação gasosa do SiO , e a protetiva ou passiva com formação da SiO_2 sólido. (HIERRA; SALAZAR, 2012)

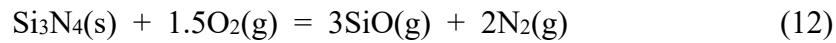
Sob pressões normais de oxigênio o Si_3N_4 é termodinamicamente instável em relação à oxidação, mas é protegido contra a oxidação catastrófica por um filme de óxido formado na superfície que é capaz de impedir o transporte de oxigênio para a superfície de nitreto. A formação deste filme protetor é conhecida como oxidação passiva, que faz com a cerâmica de Si_3N_4 seja capaz de para suportar altas temperaturas sob condições oxidantes sem oxidação excessiva.

A oxidação de Si_3N_4 no ar a temperaturas entre 1000 e 1400 °C ocorre por oxidação passiva em que uma fina camada protetora de SiO_2 é formada na superfície do Si_3N_4 e inibe o processo de oxidação pela formação de uma fina camada de oxinitreto de silício ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (RILEY, 2000).

As camadas de óxido de proteção na superfície de Si_3N_4 em ambientes oxidantes forma-se pelas seguintes reações:



A ruptura desta camada protetora de SiO₂ pode levar à oxidação acelerada conhecida como oxidação ativa, e caracterizada principalmente pela perda de massa do acordo à reação 12.



A reação ocorre em baixas pressões de oxigênio, aproximadamente 10³ Pa e uma temperatura de 1000 °C, formando um óxido menos estável e mais volátil, o SiO, não protetor. A oxidação ativa é importante quando o Si₃N₄ é utilizado em altas temperaturas e em baixas pressões de oxigênio ou espécies contendo oxigênio, como CO₂ ou H₂O. Portanto, se o potencial de oxigênio no meio ambiente for muito baixo para a formação da fina camada de superfície de SiO₂, a oxidação ativa pode resultar em um ataque catastrófico que geralmente leva à degradação das suas propriedades mecânicas. (HIERRA; SALAZAR, 2012)

A taxa da oxidação passiva é controlada pela lenta difusão do oxigênio através da camada de oxinitreto formada. Cátions utilizados como auxiliares da densificação do nitreto de silício, podem aumentar a difusividade do oxigênio. Se a oxidação aumenta, a reação envolve um aumento significativo de volume e pode então formar falhas superficiais. Isto pode ser observado com materiais de Si₃N₄ que contem níveis altos de Y₂O₃ ou ZrO₂. O efeito oposto ocorre se as fases de óxido se cristalizarem, diminuindo a difusividade e a taxa de oxidação. Os elementos que exibem esse comportamento são Al e Y. (ANDREWS; RILEY, 1991)

Materiais e Procedimento Experimental

4.1.

Materiais

Os reagentes utilizados no processo de síntese do nitreto precisam ser de um alto grau de pureza, a presença de impurezas pode reduzir a qualidade do produto. Os reagentes utilizados na síntese do nitreto de silício são listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Reagentes utilizados na síntese.

Reagente	Fórmula química	% Pureza	Fabricante
Tetracloroeto de silício	SiCl ₄	99,00	Aldrich
Amônia	NH ₃	99,40	Linde Gases
Argônio	Ar	99,99	Linde Gases

4.2.

Linha Experimental

A linha experimental utilizada na síntese de nitreto de silício pode ser dividida em três partes principais que ficam interligadas diretamente: (1) vaporizador, (2) reator e (3) coletor de pó.

A parte inicial do equipamento é o sistema vaporizador para o reagente precursor do silício. O precursor, cloreto de silício, é colocado em um balão de vidro e mantido à temperatura desejada com uma térmica. O tetracloroeto de silício tem alta pressão de vapor a condições normais, para o controle de seu fluxo ele é mantido a uma temperatura próxima aos 5 °C. O Argônio é utilizado como gás de arraste para levar os vapores do cloreto de silício na direção axial até o centro do reator, parte (2) do equipamento. O gás amônia é injetado radialmente na região central do reator. Esta região central fica dentro de um

forno para manter a temperatura de reação a 300 °C. Os fluxos de ambos os dois reagentes são controlados com rotômetros e calibrados para cada razão molar do processo. O Reator tubular de fluxo cruzado é fabricado de vidro de borosilicato. O fluxo cruzado entre os reagentes gera maior turbulência e melhora o contato entre os gases. Um estudo fluidodinâmico do reator de fluxo cruzado é apresentado por Grillo (VARGAS GRILLO, 2013), com o fim de avaliar visualmente o contato entre os reagentes. O aparato experimental utilizado neste trabalho foi similar ao empregado por Grillo na síntese de TiN.

Finalmente na zona coletora, o pó produzido é coletado em papel de filtro colocado em um coletor de vidro ao final do reator. O HCl gasoso formado como subproduto é tratado em uma solução alcalina. O pó sintetizado é resfriado no reator até temperatura ambiente com fluxo de argônio para evitar o contato com oxigênio do ar.

A linha experimental utilizada no presente trabalho está representada na Figura 4.1.

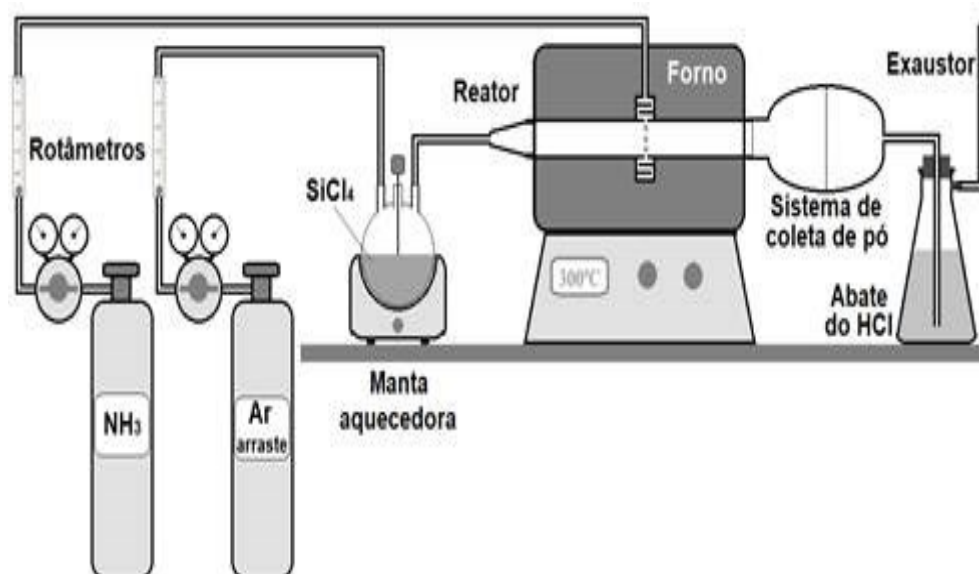


Figura 4.1 Desenho esquemático do equipamento utilizado para a síntese de Si_3N_4 a partir da fase vapor.

4.3. Procedimento experimental

O trabalho para sua melhor compreensão foi dividido em três partes: (1) síntese de nitreto de silício a baixa temperatura, (2) tratamento térmico do pó produto da síntese, e (3) caracterização dos produtos obtidos nas partes (1) e (2).

4.3.1. Síntese de nitreto de silício a baixa temperatura

As condições de operação para a reação de sínteses de nitreto de silício foram 300 °C de temperatura e pressão atmosférica. O vapor tetracloreto de silício (SiCl₄) foi produzido fazendo borbulhar o gás argônio, como gás de arrastre, no SiCl₄ líquido, que foi mantido a uma temperatura próxima a 5 °C. A mistura gasosa, argônio e SiCl₄, foi introduzida ao reator, que fica a 300 °C, pela direção axial e encontra no centro uma atmosfera de NH₃ que é injetado por um sistema de distribuição radial. Os fluxos de ambos reagentes são calibrados para três diferentes condições, assim a dependência do fluxo molar amônia/tetracloreto de silício sobre a formação do nitreto de silício pode ser avaliada.

Os tempos de reação na fase gasosa podem ser bastante curtos. Os tempos espaciais para a reação a 300 °C foram mantidos similares para as três reações de sínteses avaliadas, aproximadamente entre 5 e 6 segundos. Foi necessário variar as vazões de entrada dos gases envolvidos no processo, de forma de conseguir uma ampla faixa da razão molar dos reagentes baixo as condições de trabalho e do reator utilizado.

A reação de interesse pode ser descrita de acordo com a equação 13.



Na equação 13 a relação estequiométrica dos reagentes amônia/tetracloreto é de 3:1 para formar 1 mol de Si₃N₄ com 5 moles de cloreto de amônia como subproduto. Em atmosferas ricas em amônia, o pó de nitreto de silício pode ser precipitado quase estequiometricamente. No presente trabalho foram avaliadas três diferentes razões molares na síntese a 300 °C; o dobro, quatro y 10 vezes esta relação, assegurando um excesso de amônia na reação a fim de formar a maior quantidade de nitreto de silício. Foram reportados na

literatura razões molares amônia/silano de 30/1 ainda sim conversão completa para nitreto de silício, e só com rates molares maiores a 10/1 alcançaram pós com alto conteúdo de nitrogênio (JANIGA; SIN; FIGUSCH, 1991). Os fluxos e as razões molares avaliados são apresentados na Tabela 4.2.

Finalizada a reação de síntese o produto é resfriado no reator em um fluxo contínuo de argônio, para evitar seu contato com o ar.

Tabela 4.2 Fluxos e razões molares dos reagentes avaliados.

Reação de síntese	Fm SiCl ₄	Fm NH ₃	Rmolar
	Mol/min	Mol/min	NH ₃ /SiCl ₄
R1	0,01091	0,0674	6,2
R2	0,00523	0,0674	12,9
R3	0,00437	0,1197	27,4

4.3.2.

Tratamento térmico do pó produto da síntese

O produto da síntese uma vez resfriado é levado a outro reator tubular de mulita, e aquecido até 1500 °C em atmosfera inerte de argônio. A taxa de aquecimento foi de 30°C/minuto. O tempo do tratamento térmico a 1500 °C foi de duas horas.

4.3.3.

Caracterização dos produtos

A estrutura, tamanho médio e morfologia do pó sintetizado é caracterizado por técnicas de análise microestrutural. As técnicas utilizadas foram difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A área superficial das partículas foi obtida por o método de BET.

4.3.3.1. Difração de Raios-X

As análises de difração por Raios-X foram feitas utilizando um equipamento D8 Discover (Bruker) equipado com detetor Lynxeye, radiação $\text{CuK}\alpha$ e operado em 40kV e 40mA.

As análises das estruturas foram realizadas mediante o refinamento Rietveld. O método permite obter informação estrutural e a análise quantitativo das fases a partir dos difratogramas das amostras. Para avaliar o curso do refinamento se usa os indicadores estatísticos GOF (precisão de ajuste) e os fatores R_{pw} e R_{pexp} . As fases cristalinas identificadas foram selecionadas da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.3.3.2. Espectroscopia no infravermelho

Os grupos funcionais dos compostos de Si-N-O contidos nas amostras foram identificadas por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os compostos presentes podem ser identificados a través dos valores de absorção das ligações químicas.

As análises dos produtos foram realizadas em um aparelho FT-IR Spectrometer Frontier. As amostras foram preparadas em discos finos misturando a amostra em pó com brometo de potássio (KBr) seco como suporte.

4.3.3.3. Microscopia Eletrônica

4.3.3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o estudo da morfologia dos produtos foi utilizada a técnica de microscopia de varredura (MEV). Além de estudar a superfície, a técnica permite a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras pela análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS).

Microscópios com maior resolução (1-2 nm) são os de fonte de emissão eletrostática (MEV-FEG), eles produzem excelentes imagens como resultado da maior corrente e do menor tamanho do feixe eletrônico.

4.3.3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Imagens diretas de nanopartículas é só possível utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET). Um análise mais detalhado da morfologia e estrutura das diferentes nanoestruturas foi feito nos diferentes modos do MET, modo convencional, alta resolução (HRTEM) e modo varredura (STEM).

Os diferentes tipos de microscópios eletrônicos utilizados para a caracterização dos produtos são descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Microscópios Eletrônicos utilizados, especificações e centro de pesquisa.

Microscópio Eletrônico	Especificações	Análise	Centro de pesquisa
MEV	TM-3000 Hitashi com EDS	Morfologia	DEQM/PUC-Rio
MEV-FEG	JSM-7100F	Morfologia e tamanho da partícula	Nanofab/UREJ
MEV-FEG	FEI Magellan 450 com EDS	Análise analítico e morfologia	Dimat/Inmetro
TEM/STEM	JEOL JEM-2100F (200kV)	Análise estrutural, EDS e alta resolução (HRSTEM)	Labnano/CBPF
TEM/STEM	FEI TITAN 300 kV e EDS da EDAX	Análise estrutural, EDS e alta resolução (HRSTEM)	Dimat/Inmetro

4.3.3.4. Área Superficial

A fim de relacionar o tamanho das nanoestruturas com as diferentes relações molares dos precursores ($\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$) foi determinada a área superficial dos pós pelo método de BET. Um incremento na área superficial incrementa também a reatividade das nanopartículas.

As análises de BET foram realizadas no equipamento Micromeritics ASAP 2010 nos laboratórios de Catálise do DEQM/PUC-Rio.

5.1.**Síntese do pó de nitreto de silício**

A produção de pó de nitreto de silício pela reação em fase gasosa entre o tetracloreto de silício (SiCl_4) e amônia (NH_3) gera produtos amorfos de variada composição, dependendo da temperatura, razão molar $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$ e tempo espacial. De acordo com a Figura 3.4 a reação é termodinamicamente favorável com o aumento da temperatura ($\Delta G^\circ < 0$). A temperatura de reação neste trabalho foi de 300°C , considerando que o subproduto NH_4Cl formado na reação inicia sua passagem do estado sólido para o gasoso acima dos 270°C (Figura 3.6), portanto mantendo a temperatura dentro de forno a 300°C asseguramos a decomposição deste subproduto, acompanhada da liberação do gás amônia e de cloreto de hidrogênio, mediante a reações 3 e 4 discutidas no Capítulo 3. As taxas das reações homogêneas gasosas aumentam com a pressão do sistema, no presente trabalho as reações de síntese foram somente avaliadas à pressão atmosférica.

Na reação em fase vapor do SiCl_4 e NH_3 em baixa temperatura, pós amorfos brancos são obtidos como produto das reações de sínteses do nitreto de silício, com formação de NH_4Cl sólido e HCl gasoso como subprodutos; isto é demonstrado com a análise de Raios-X feito ao pó produzido na síntese a 300°C . O balance de massa dos compostos formados não foi estudado em detalhe porque a coleta do produto precipitado não foi completa. Somente parte do produto sólido foi coletada no filtro. Outra quantidade do sólido ficou aderida na parede no final do reator, como um precipitado particulado na superfície e um depósito rígido na parede. A quantidade formada de cloreto de amônio é elevada em relação ao nitreto de silício produzido, por tanto o nitrogênio é dificilmente perceptível por algumas técnicas de caracterização.

5.2. Tratamento térmico dos pós produzidos

Um tratamento térmico se faz necessário para a formação das fases cristalinas do nitreto de silício, além de completar a decomposição do cloreto de amônia acima dos 600 °C. O nitreto de silício cristalino é obtido por tratamento térmico do pó amorfo em temperaturas acima de 1200 °C. A temperatura, atmosfera e tempo de aquecimento podem influenciar no tamanho e morfologia dos cristais do nitreto de silício obtidos.

O tratamento térmico leva à sinterização das partículas. Este processo de densificação das partículas amorfas é mais rápido quando o pó está composto de partículas muito pequenas e com uma estreita distribuição do tamanho. As forças de união se tornam maiores quando o tamanho das partículas é menor. O pó nanoestruturado amorfo produzido na síntese pode ser observado nas imagens do MET, no entanto, as partículas individuais encontram-se aglomeradas formando estruturas mais grosseiras na escala de micras. A aglomeração das partículas pode levar à formação de buracos ou poros de tamanho não uniforme, e que dificultam uma boa densificação do pó.

As análises do pó amorfo revelam presença de oxigênio, devido a já discutida instabilidade do nitreto de silício frente ao oxigênio, mínimas quantidades na atmosfera podem levar à formação de oxinitretos e/ou óxidos de silício.

De acordo com o diagrama de predominância na Figuras 3.11 a formação de nitreto de silício é favorecido com o aumento da temperatura. No diagrama de estabilidade para o sistema Si-N-O a 1500 °C, mostrado na Figura 3.10, à pressão atmosférica a formação de nitreto de silício só é favorável frente à formação de óxidos quando a pressão parcial de oxigênio é menor a $10^{-16,6}$ bar. Mínima quantidade de oxigênio difícil de manter para nosso sistema de trabalho.

O tratamento térmico do pó amorfo foi realizado a 1500 °C por 2 horas e em atmosfera inerte do argônio. Pela decomposição do alto teor de NH_4Cl como fonte do agente nitretante NH_3 em altas temperaturas, não foi considerado utilizar outro gás como reagente. Na literatura foram reportadas a obtenção do pó de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ parcialmente cristalino de tamanho aproximado de 0,1 μm obtido a 1400 °C em atmosfera de NH_3 e N_2 (JANIGA; SIN; FIGUSCH, 1991); e pó

amorfo produto da reação de SiO e NH₃ é cristalizado por aquecimento a 1350 °C por 2 horas em amônia ou a 1560 °C por 5 horas em N₂. (VONGPAYABAL; KIMURA, 2005)

5.3. Caracterização dos produtos

Ambos os produtos, os pós resultantes das sínteses e os pós resultantes do tratamento térmico, foram caracterizados.

5.3.1. Difração de Raios-X

O espectro de difração de raios-X (DRX) do pó sintetizado a 300 °C é apresentado na Figura 5.1. Os refinamentos por Rietveld mostram que todos os picos do espectro se ajustam ao composto cloreto de amônio, NH₄Cl (Sal amoníaco). O excesso de amônia utilizado nas reações de sínteses produz um excesso do subproduto cloreto de amônio. Esta diferença nas quantidades dos produtos formados faz com que somente o cloreto de amônio seja detectado nas análises por DRX, impedindo a identificação dos compostos de silício. É difícil determinar a estrutura do Si₃N₄ no pó amorfo apenas a partir do análises de DRX.

Para as três razões molares, os produtos das sínteses a baixa temperatura apresentam espectros similares de DRX, somente o cloreto de amônio pode ser identificado.

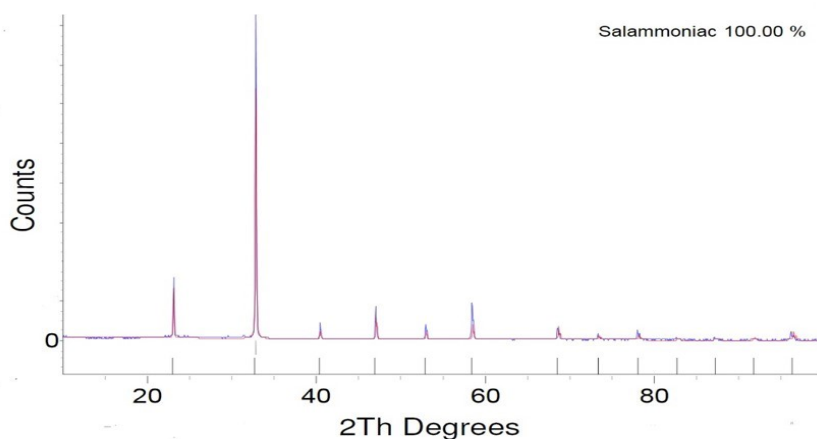


Figura 5.1 Refinamento Rietveld do espectro DRX do pó sintetizado a 300 °C.

Tratamentos térmicos a 600 °C e 1000 °C foram feitos aos pós produto das sínteses. Os espectros DRX mostram um amplo pico em todos os padrões, possivelmente devido as partículas que são amorfas e com tamanho nanométrico. Na Figura 5.2 observa-se os espectros DRX do pó R2 aquecido a 600 °C e 1000 °C respectivamente.

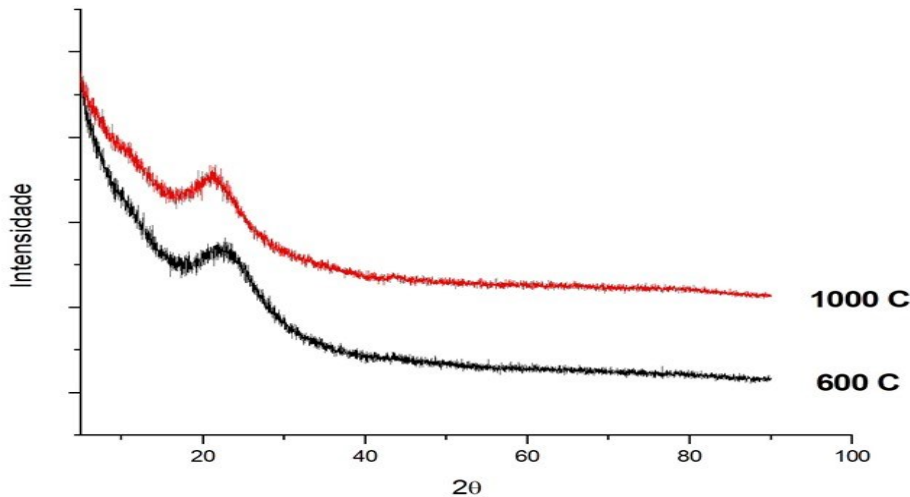


Figura 5.2 Espectro DRX do pó aquecido (a) 600 °C e (b) 1000 °C.

Para estas temperaturas de aquecimento não se observam fases cristalinas nos padrões de difração.

No tratamento térmico a 1500°C, o cloreto de amônio já foi decomposto totalmente e o pó amorfo é convertido em suas fases cristalinas. Os espectros DRX apresentados para as três reações de sínteses são mostrados na Figura 5.3.

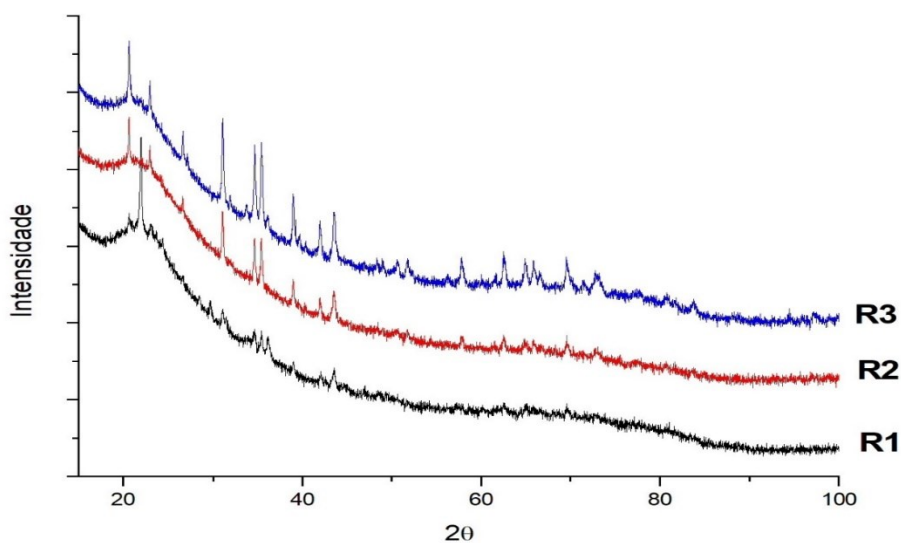


Figura 5.3 Espectros DRX após tratamento térmico em 1500 °C para as três sínteses.

Quando os pós da reação de síntese R1 foram aquecidos a esta temperatura, surgem alguns picos cristalinos de baixa intensidade além do amplo pico característico de estruturas amorfas. Para as reações R2 e R3 a quantidade dos picos cristalinos aumentaram, e a intensidade de cada um deles é maior quando aumenta a relação molar dos reagentes.

Um refinamento Rietvel para cada espectro das sínteses R1, R2 e R3 depois do tratamento térmico a 1500 °C é mostrado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 respectivamente. A base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) foi utilizada para identificar as estruturas cristalinas. Na Figura 5.4 é mostrado o ajuste para o pó sintetizado pela reação R1, fases cristalinas da cristobalita alfa e do nitreto alfa são identificadas em maior proporção; outro polimorfo da sílica o quartzo alfa e o nitreto de silício beta estão presentes em menores porcentagens.

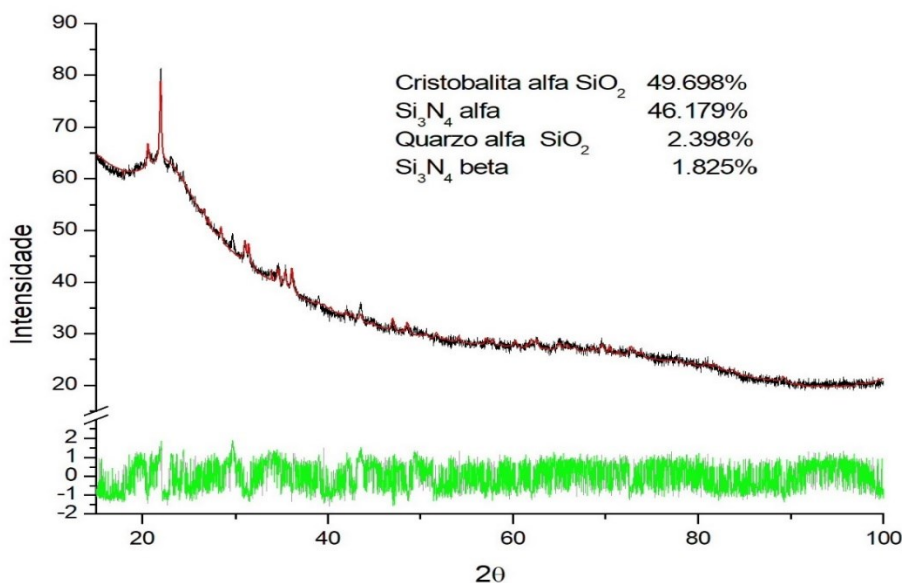


Figura 5.4 Refinamento Rietvel para o pó da síntese R1 (GOF=1.37).

Observa-se na Figura 5.5 o refinamento Rietveld para o produto R2, a estrutura cristalina com maior porcentagem é a Nierite, nitreto de silício fase alfa; os polimorfos da sílica, tridimita e quartzo, também estão presentes nesta amostra em baixo porcentagem. A presença de compostos de sílica diminui de uma porcentagem maior do 50% em R1 até 5% na síntese R2 após do tratamento térmico a 1500 °C.

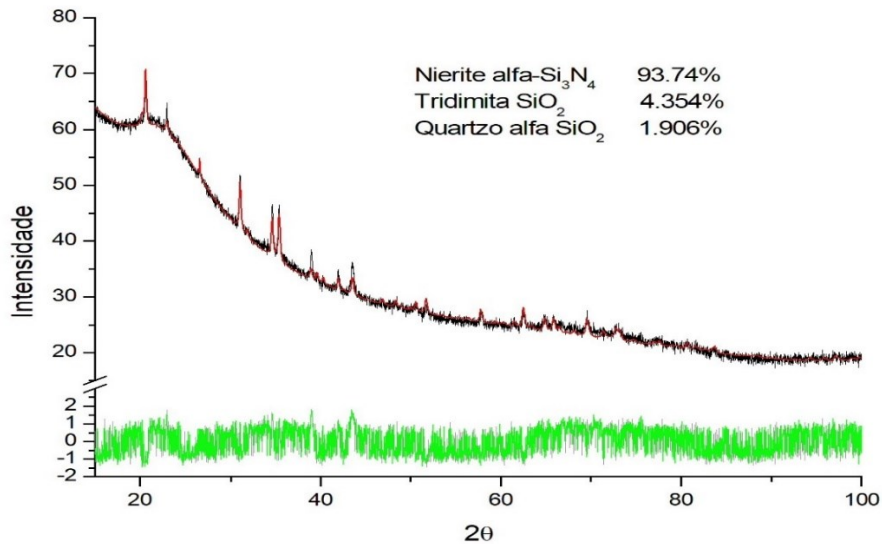


Figura 5.5 Refinamento Rietvel para o pó da síntese R2 (GOF=1.36).

Para a amostra R3 o refinamento Rietveld da Figura 5.6 mostra um maior porcentagem da estrutura cristalina nitreto de silício fase alfa (Nierite) e já é perceptível a presença da sua fase beta ainda em menor porcentagem. O quartzo também está presente em mínimo porcentagem. O tratamento térmico a 1500 °C da síntese R3 permite a conversão do α -Si₃N₄ para β -Si₃N₄ e ainda diminui a presença da sílica.

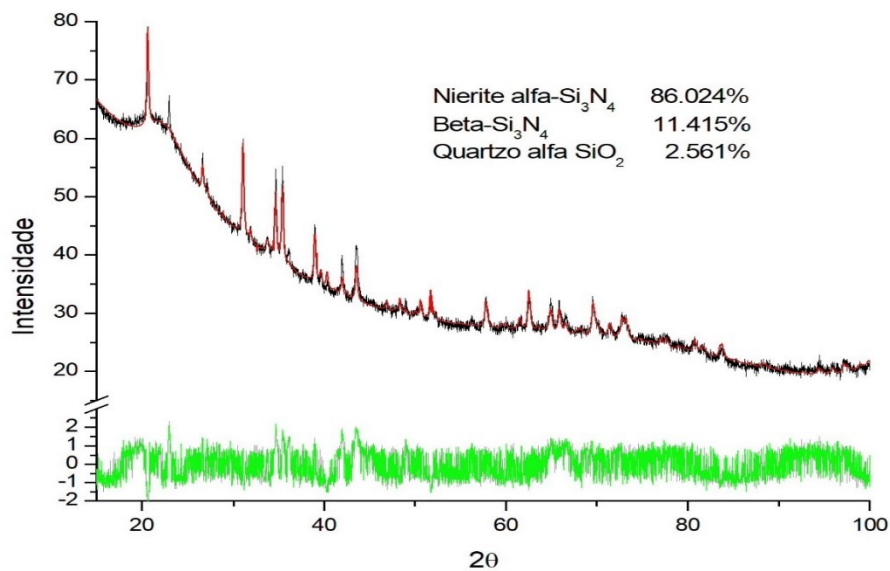


Figura 5.6 Refinamento Rietvel para o pó da síntese R3 (GOF=1.55).

5.3.2. Espectroscopia do Infravermelho

A análise de espectroscopia na região do infravermelho confirma a presença de compostos de silício e nitrogênio no pó produto da síntese a 300 °C, além do tetracloreto de amônio. Na Figura 5.7 se pode observar o espectro IR correspondente à reação de síntese R2 a 300 °C e os espectros após dos aquecimentos do pó a 600 °C e 1000 °C.

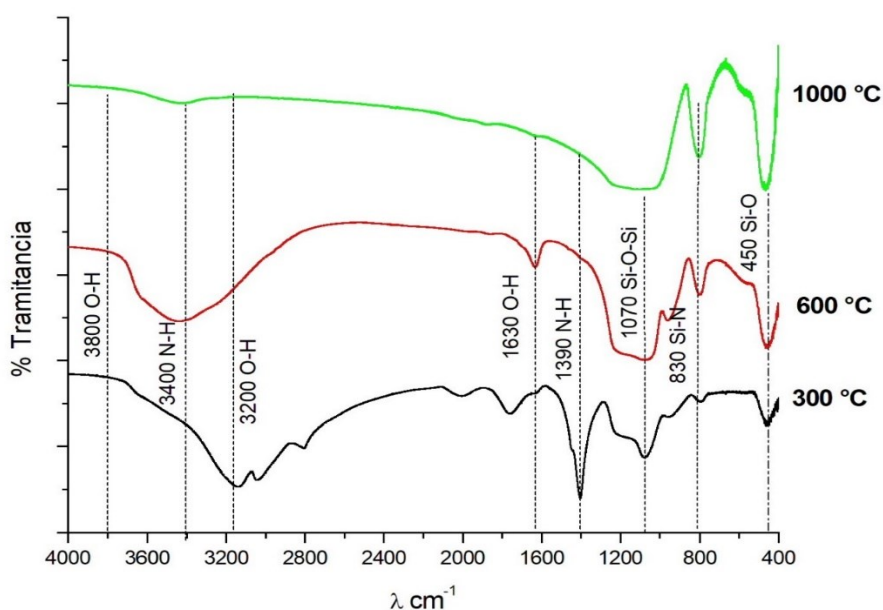


Figura 5.7 Espectro FTIR do pó sintetizado a 300 °C e após os aquecimentos a 600 °C e 1000 °C.

Os sinais indicando ligações do grupos Si-Cl não são visíveis no espectro a 300 °C, no entanto, elas podem estar sobrepostas pelas sinais de grupos Si-N, que tem vibrações na mesma área característica das ligações Si-Cl. No gráfico podemos observar em ambos os espectros de 600 °C e 1000 °C bandas nas regiões 3500-3300 e 1485-1390 cm^{-1} , que representam a região de vibração da ligação N-H (JANIGA; SIN; FIGUSCH, 1991) (JANU; JAGLARZ; KYZIO, 2016). O pico pronunciado a 1390 cm^{-1} produto da ligação N-H desaparece completamente a 600 °C, indicando a decomposição do cloreto de amônio acima dos 300 °C. As bandas de alongamento na faixa 3800-3200 cm^{-1} e a banda de absorção em 1630 cm^{-1} correspondem à ligação O-H, que podem estar indicado hidratação dos compostos; esta banda diminui com o aumento da temperatura

(YAN et al., 2014). O nitreto de silício tem uma banda característica de absorção na faixa de 480 e 850 cm^{-1} , mas também, a banda vibracional do pico Si-Si fica entre 455-460 cm^{-1} ; enquanto que os picos de 460 cm^{-1} (Si-O-Si), 820 cm^{-1} (Si-O-Si), Si-N-Si (900 cm^{-1}), 940 cm^{-1} (Si-OH) e de 1070 cm^{-1} (Si-O-Si) podem estar sendo obstaculizados pela banda de fundo ampla entre a faixa 800 – 1200 cm^{-1} . (PAVARAJARN; PRECHARYUTASIN; PRASERTHDAM, 2010)(SWAIN et al., 2011) (JEHANATHAN; SAUNDERS; DELL, 2007b)

O espectro FTIR para os produtos após do tratamento térmico a 1500 °C é mostrado na Figura 5.8.

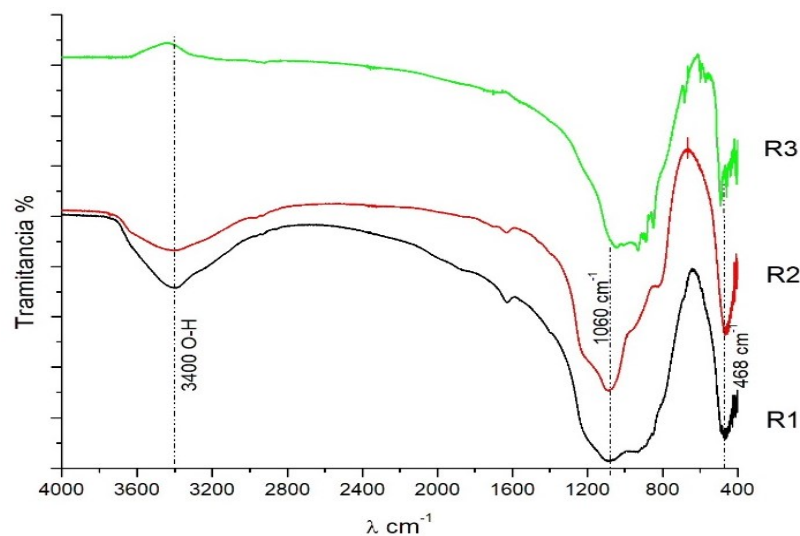


Figura 5.8 Espectro FTIR das 3 reações de sínteses após do tratamento térmico a 1500 °C.

Nas três sínteses os espectros são dominados por uma ampla banda de absorção entre 800-1200 cm^{-1} que pode bem corresponder ao alongamento dos picos de absorção de vibração da ligação Si-N do Si_3N_4 (WANG et al., 2012). As variações no pico Si-N surgem à medida que números crescentes de átomos de nitrogênio são substituídos por átomos de oxigênio nos sítios de Si-N. Os picos de vibração relacionados com Si-O-Si crescem em função dos picos relacionados com Si-N-Si (LIAO; LIN; LEE, 1994). Os alongamentos antissimétricos e simétricos da ligação de Si-O-Si (1110 e 815 cm^{-1}) também podem ser encontrados nesta faixa. Outra banda correspondente à vibração de flexão da ligação Si-N pode ser observada na faixa 400-600 cm^{-1} . Absorções características da fase β - Si_3N_4 são frequentes nas bandas 575 e 440 cm^{-1} e a banda de absorção 850 cm^{-1} se deve à fase α - Si_3N_4 (WANG et al.,

2008)(PAVARAJARN; PRECHARYUTASIN; PRASERTHDAM, 2010), ambas as duas fases podem bem coexistir nas amostras.

A presença da banda a 3400 cm^{-1} indica que água foi absorvida nas amostras durante sua preparação para a análise de FTIR.

5.3.3. Microscopia Eletrônica

A morfologia, tamanho e composição química elementar das partículas foram avaliadas pela técnica de microscopia eletrônica.

5.3.3.1. Pó sintetizado a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Uma perspectiva geral do pó é apresentada primeiro nas imagens de MEV em baixa resolução. Partículas irregulares de diversos tamanhos são observadas nos três pós sintetizados. Foram observadas partículas menores a 10 micrones e outras aglomeradas que chegam até os 100 micrones. Uma grande diversidade morfológica também foi observada, partículas lisas alongadas, facetadas, outras arredondadas e outras irregulares de aparência porosa. As imagens de MEV de baixa resolução para as reações de sínteses R1, R2 e R3 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ são apresentadas e podem ser vistas nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 respectivamente.

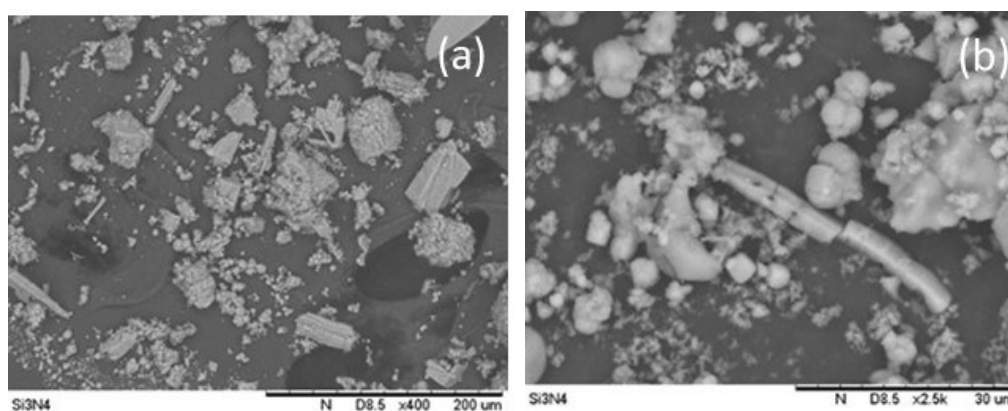


Figura 5.9 Imagens MEV do pó sintetizado pela reação R1.

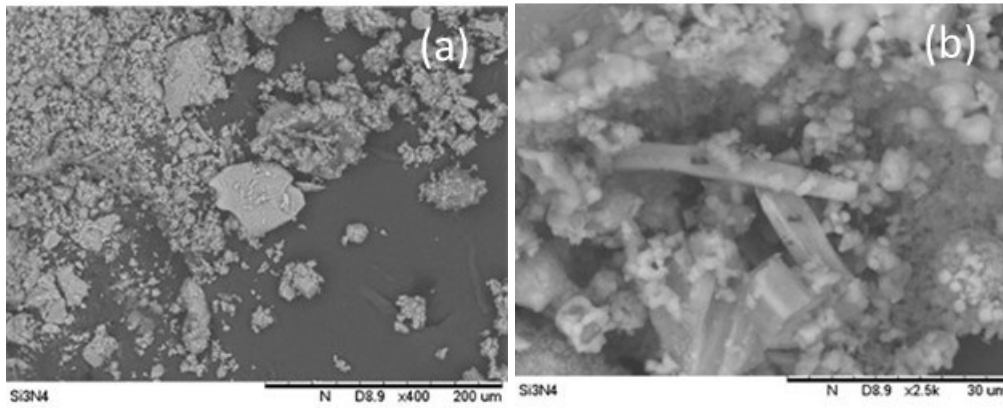


Figura 5.10 Imagens MEV do pó sintetizado pela reação R2.

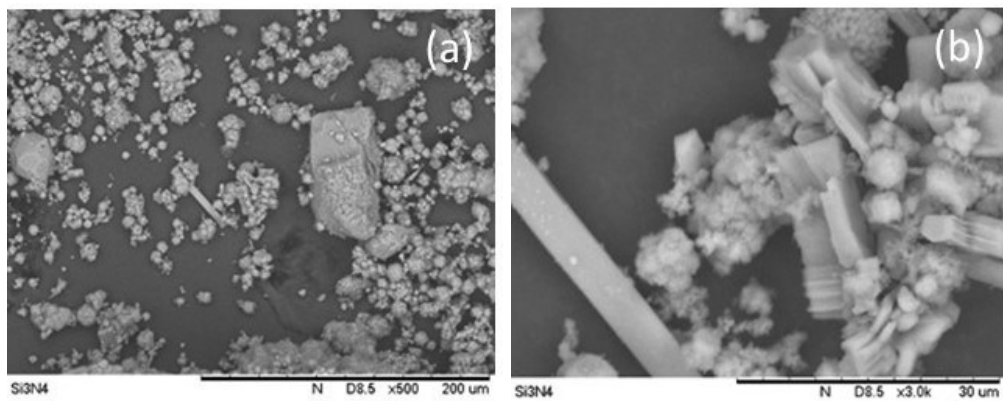


Figura 5.11 Imagens do MEV do pó sintetizado pela reação R3.

As análises EDS da composição elementar local das partículas indicam alto teor de cloreto nas três sínteses. Nas Figuras 5.12 e 5.13 se pode observar os espectros EDS para algumas partículas individuais. Os sinais de oxigênio e nitrogênio são muito fracos no espectro, por ser elementos de baixa energia, se pode observar que o teor de cloreto é muito maior em comparação a estes componentes leves. O oxigênio está presente em todas as amostras em função da alta reatividade do pó com o oxigênio presente no ar. O alumínio está presente como impureza em mínima quantidade, proveniente do cadinho usado no tratamento térmico.

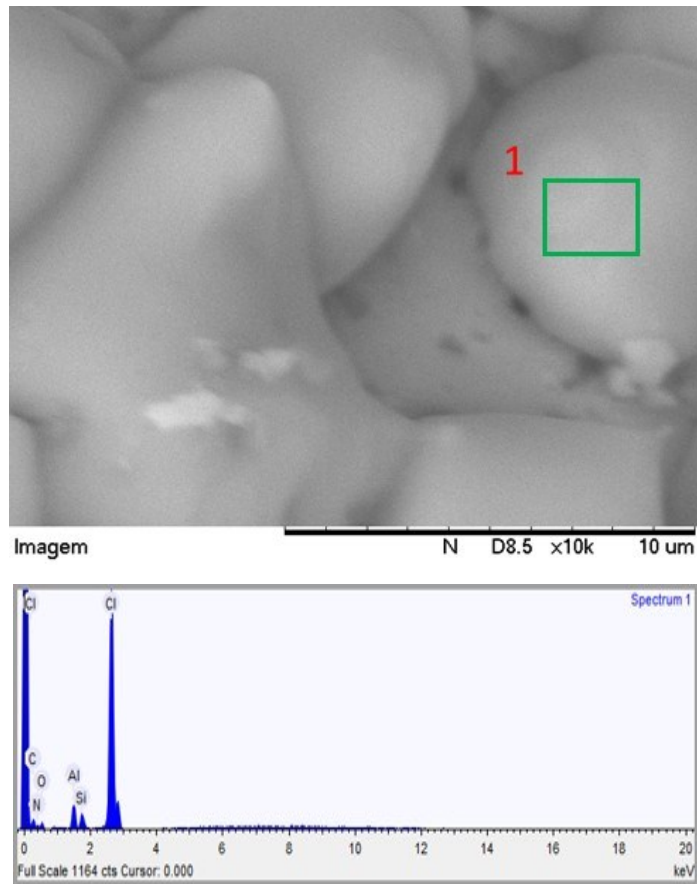


Figura 5.12 Análise MEV e EDS do pó sintetizado pela reação R1.

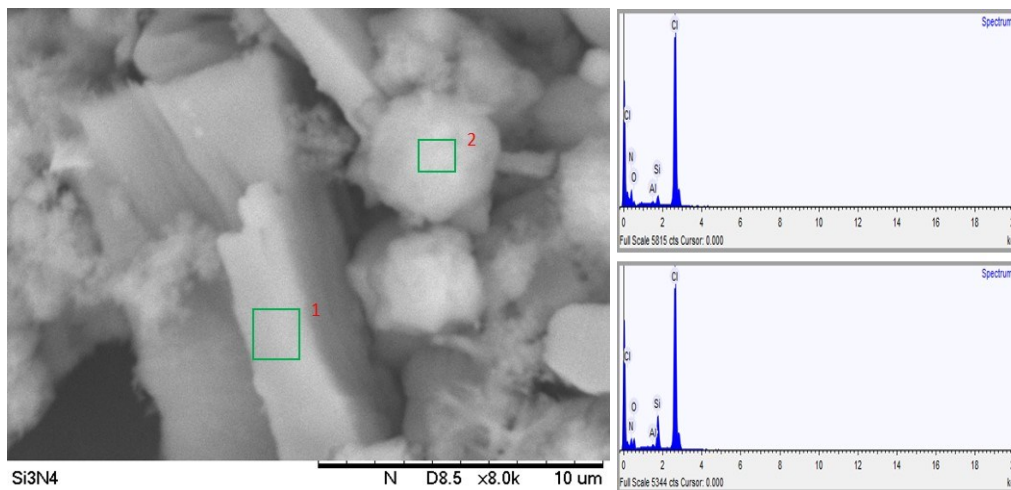
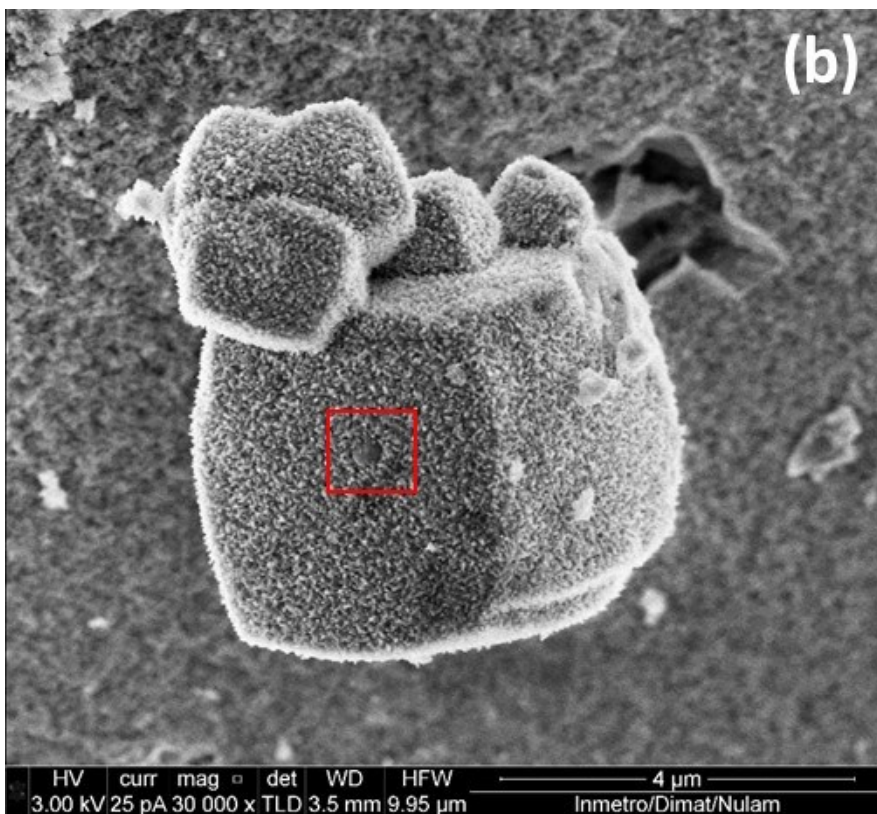
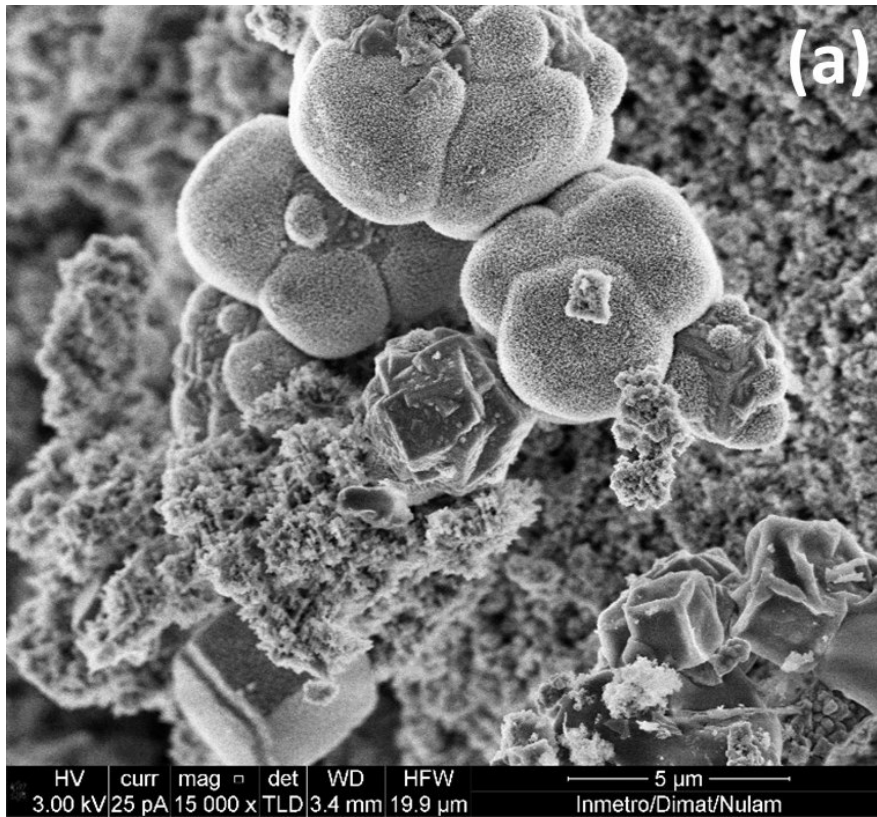


Figura 5.13 Análise MEV e EDS do pó sintetizado pela reação de síntese R3.

Informação mais detalhada pode ser fornecida pelas imagens de MEV a uma maior resolução. Ao observar a superfície de tais aglomerados com um MEV-FEG, nanopartículas com aparência cúbica esferoidal, facetada e outras de

forma irregular podem ser reconhecidas, como é mostrado nas seguintes imagens da Figura 5.14.



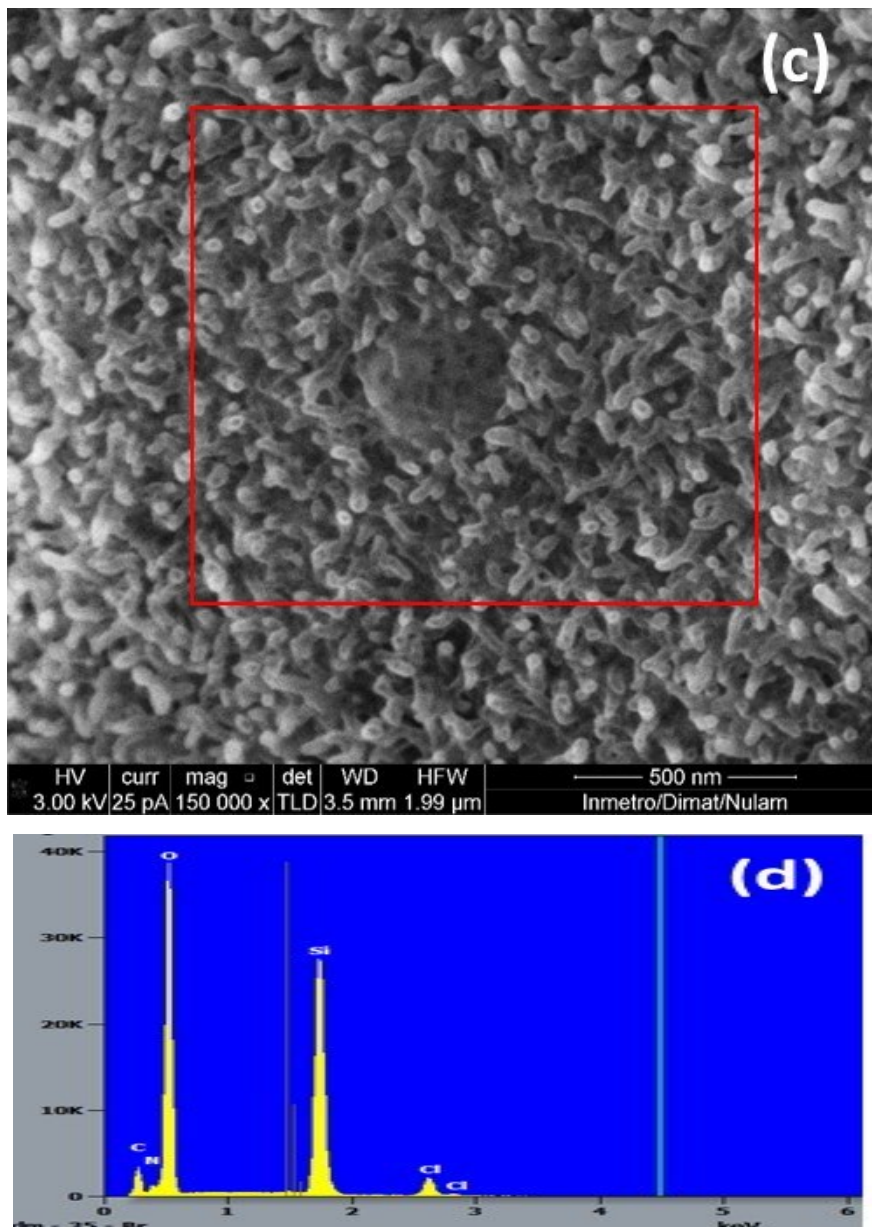


Figura 5.14 Imagens MEV-FEG e EDS das partículas do pó sintetizado pela reação de síntese R1.

Em alguns casos, o que parece ser uma única partícula grosseira, como observado no MEV convencional, é, na realidade, um aglomerado de várias nanopartículas adotando uma morfologia cuboide que minimiza a energia superficial global, como mostrado na Figura 5.14 (b). O tamanho individual das partículas está na escala nanométrica e, enquanto, os aglomerados na faixa micrométrica. As nanopartículas individualizadas podem ser observadas na Figura 5.14 (c). Para este tamanho das partículas, a análise EDS, Figura 5.14 (d), mostra um maior teor de oxigênio e silício, o cloreto também está presente, mas em quantidades muito baixas e os sinais do nitrogênio são muito fracos.

Na Figura 5.15 pode ser observado o crescimento de uma partícula por aglomeração.

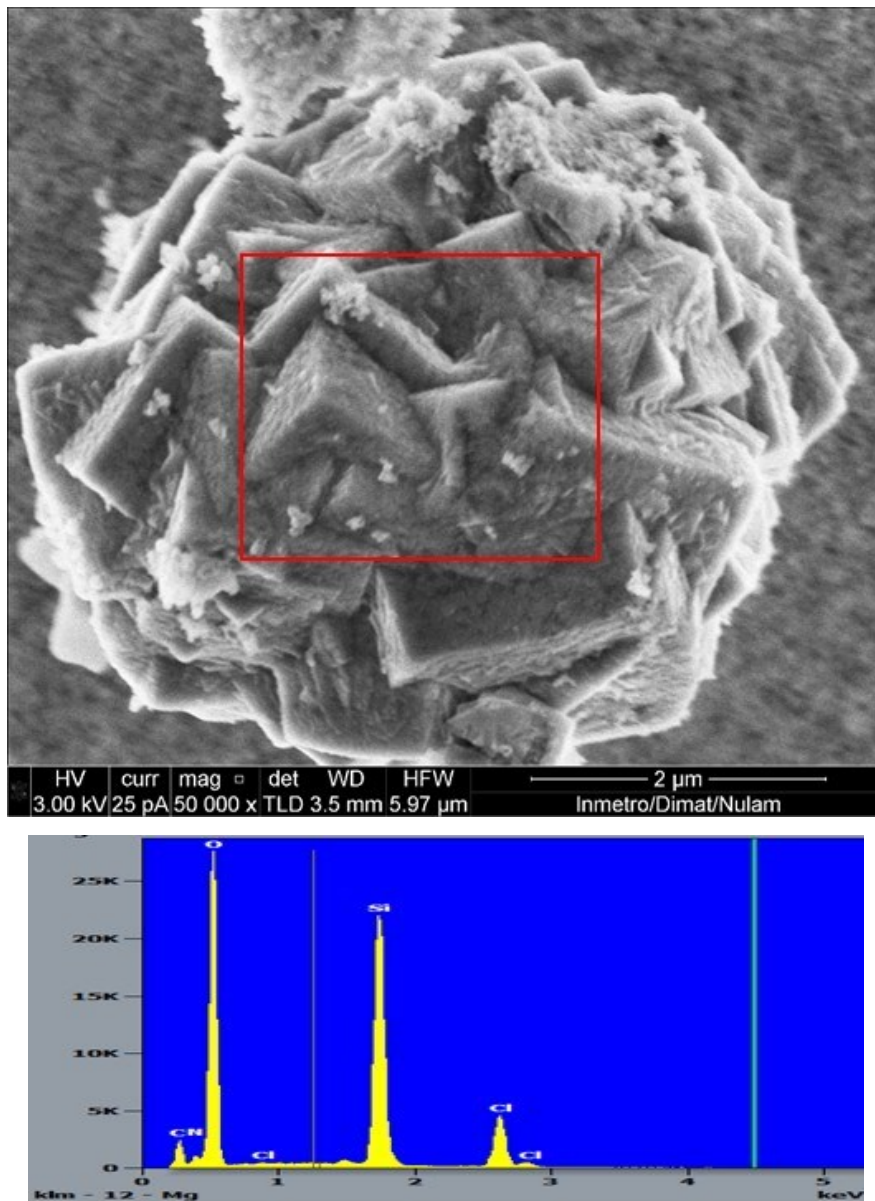


Figura 5.15 Agregado das partículas e análise EDS do pó sintetizado pela reação R1.

Em geral, as partículas das 3 sínteses se apresentam na forma de aglomerados e agregados de tamanhos e formatos diferentes. As partículas da síntese R2 podem ser observadas nas Figuras 5.16(a), imagens a maior resolução na Figura 5.16(b) e o respectivo EDS das partículas aglomeradas na Figura 5.17.

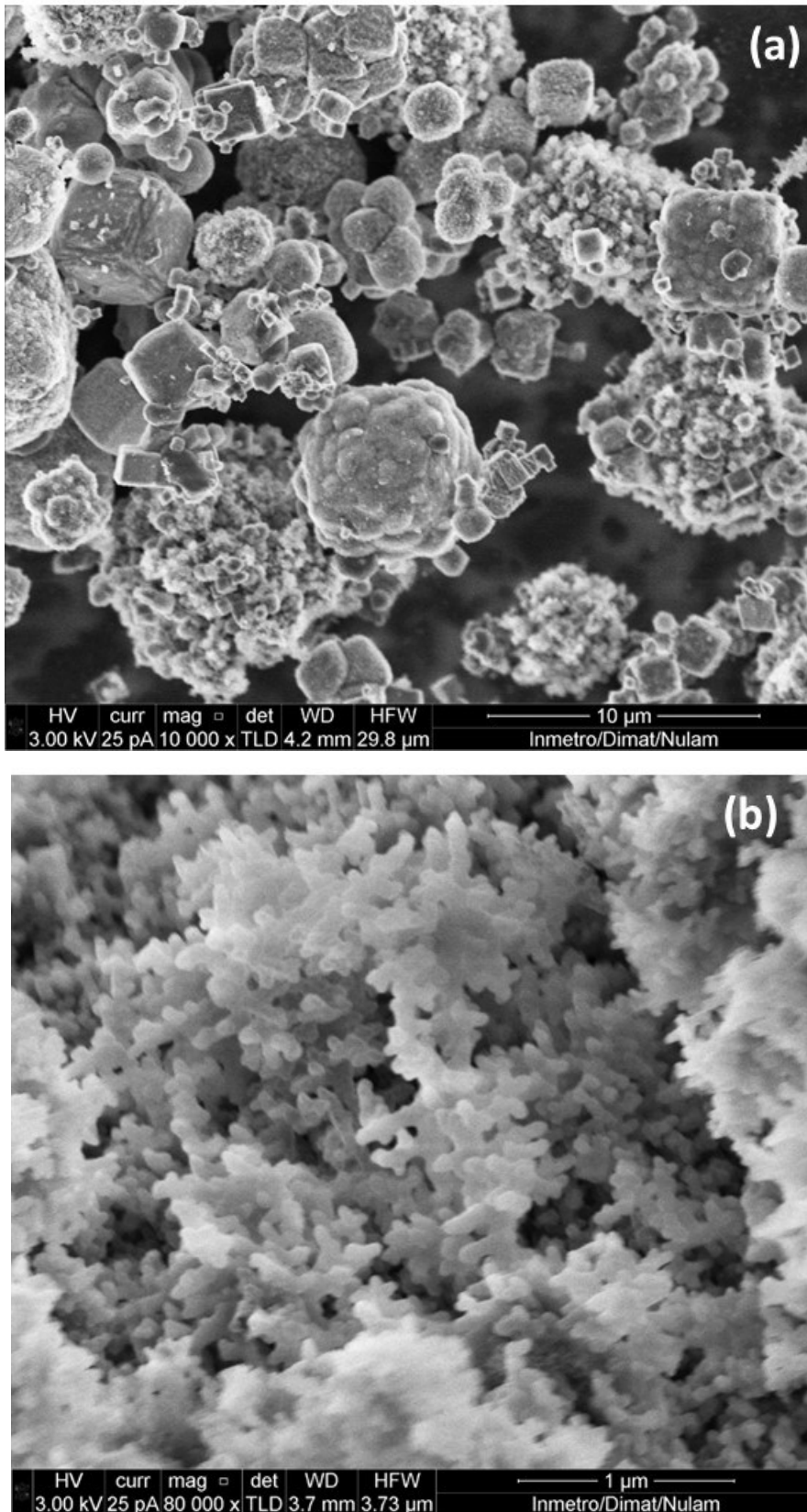


Figura 5.16 Imagens MEV-FEG das partículas do pó sintetizado na reação R2.

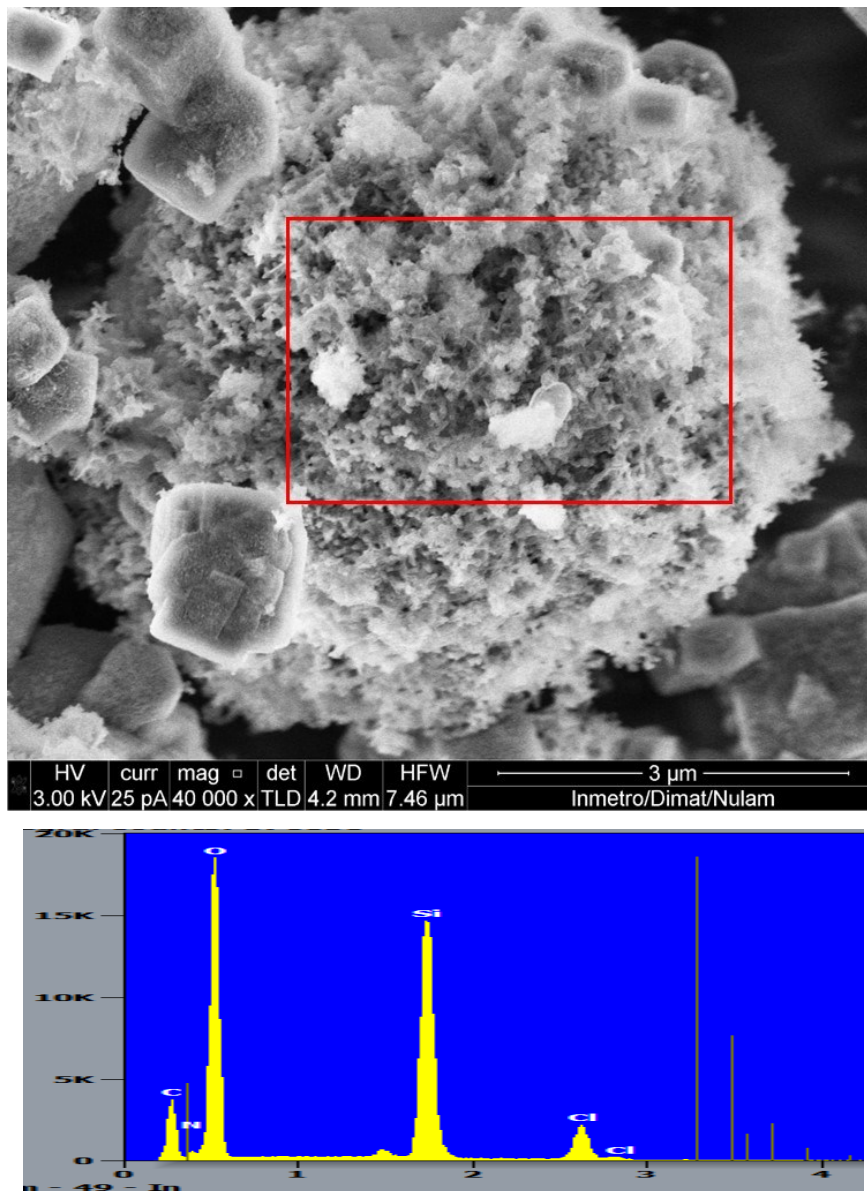


Figura 5.17 Imagem MEV-FEG e análise EDS das partículas do pó sintetizado pela reação R2.

A morfologia das nanopartículas individuais podem ser melhor observadas via MET. As imagens apresentadas na Figura 5.18(a,b) fornecem informação da morfologia da síntese R1 e a Figura 5.19(a,b,c) a morfologia das partículas na síntese R3. Nas imagens com maior magnificação Figuras 5.18(b) e 5.19(b,c) observa-se *whiskers* amorfos com diâmetros menores a 50 nm.

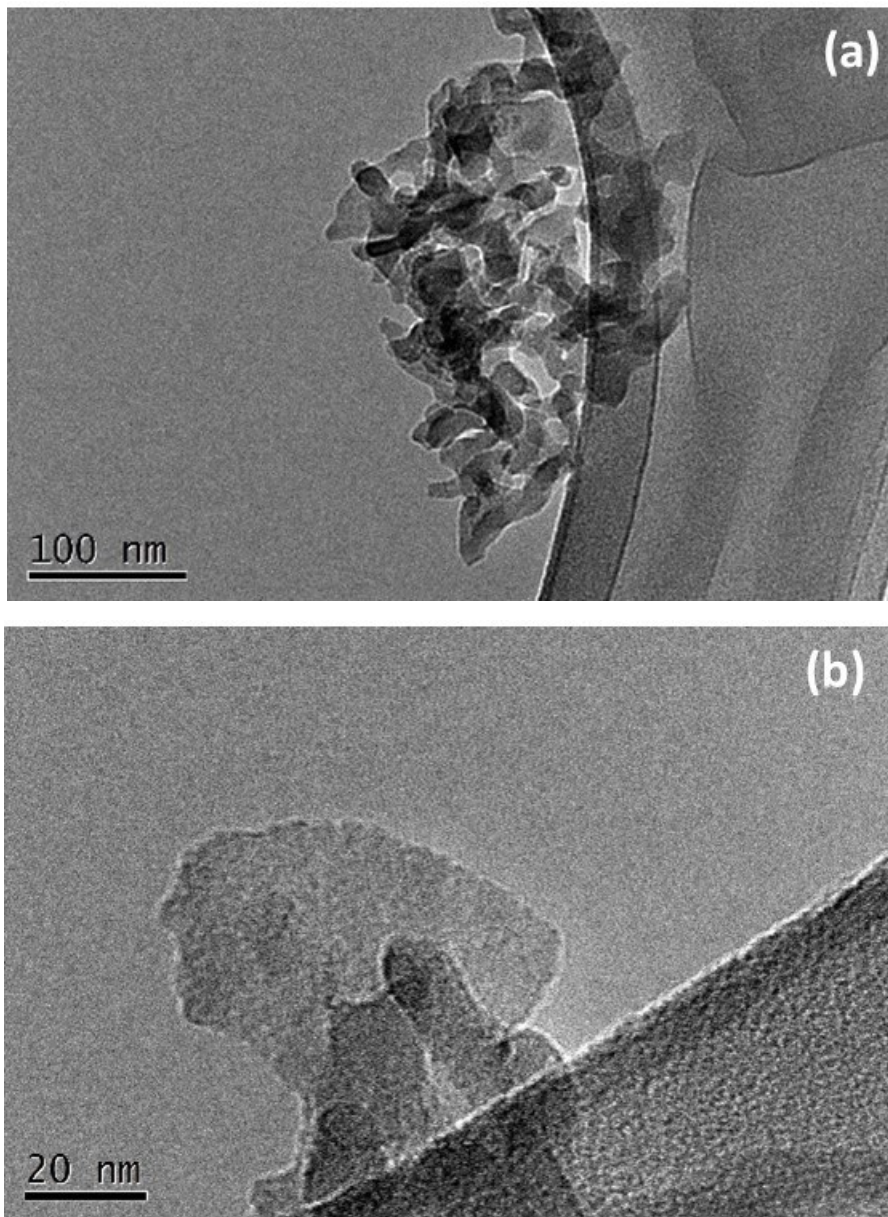


Figura 5.18 Imagens de MET das partículas do pó sintetizado pela reação R1.

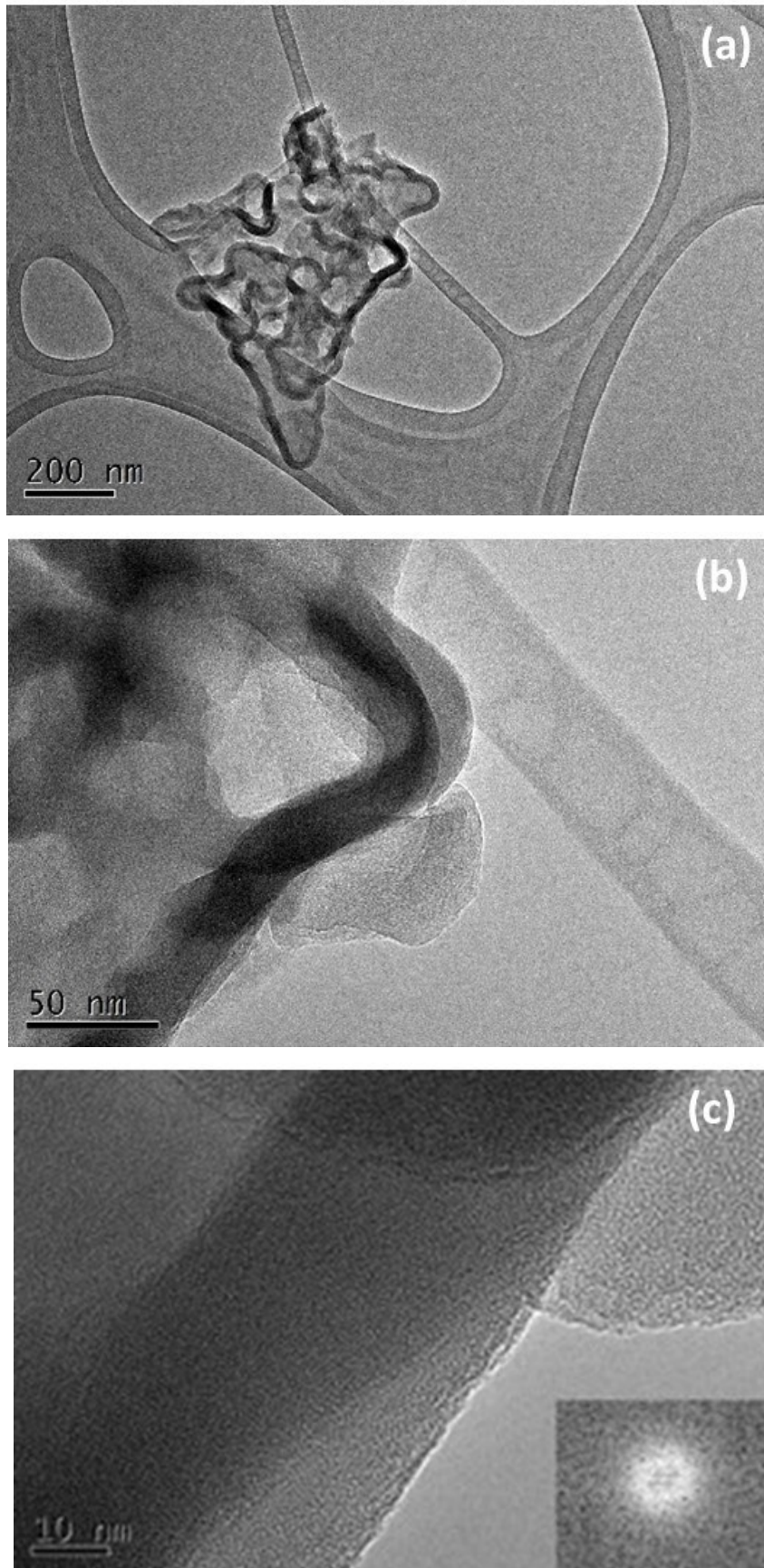


Figura 5.19 Imagens MET das partículas do pó sintetizado pela reação R3.

Aglomerados amorfos foram observados nas três sínteses. O diâmetro dos *whiskers* chega a ser próximo dos 50 nm. O mapeamento elementar feito a um aglomerado destes *whiskers* (Figura 5.20) revela alto conteúdo de silício e oxigênio, e baixo conteúdo de cloro e nitrogênio, confirmando as análises EDS no MEV-FEG.

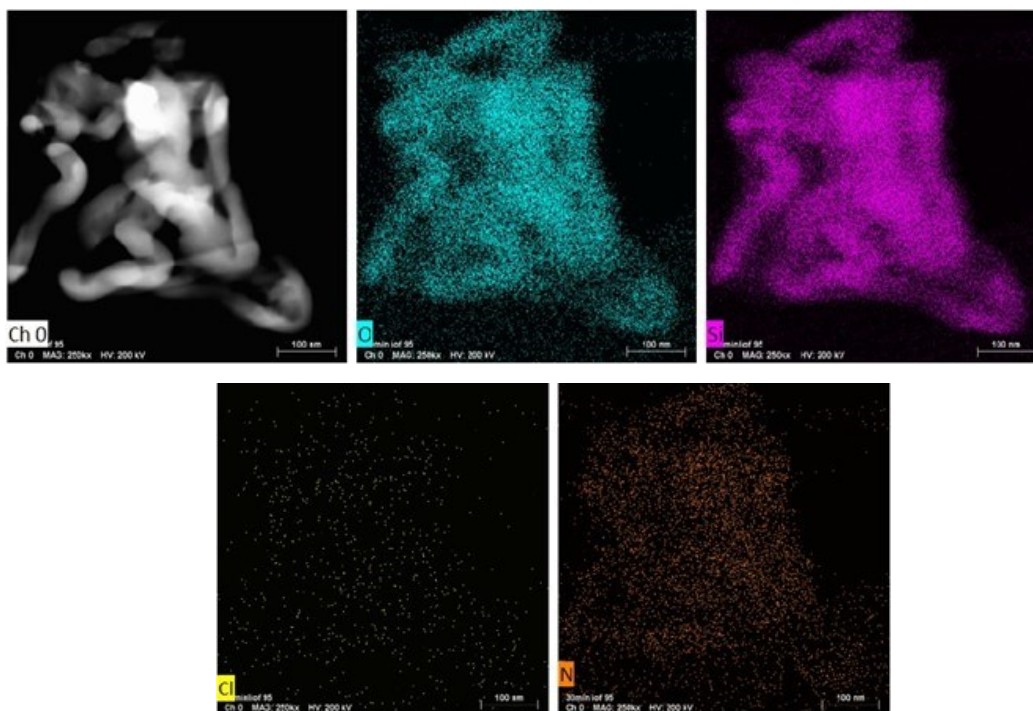


Figura 5.20 Mapeamento elementar dos *whiskers* formados no pó sintetizado.

A alta velocidade das reações gasosas favorece a nucleação homogênea de núcleos estáveis que servem como sementes para a formação de partículas extremamente pequenas, que evoluem para maiores por aglomeração e/ou agregação. Nas sínteses de nitreto de silício aglomerados de nanopartículas unidimensionais foram formados, cuja composição contém maior teor de silício e oxigênio. Além do oxigênio do ar, traços de oxigênio contidos nos reagentes podem bem contribuir para a formação de óxidos e oxinitretos durante a reação. Como visto no capítulo 2 mínimas pressões parciais de oxigênio favorecem a oxidação do nitreto.

A formação do subproduto NH_4Cl em quantidades elevadas faz com que as partículas a nível de micrometro apresentem na sua composição maior teor de cloro, mascarando os teores dos outros componentes como se observa na

análise de raios-X para os pós sintetizados a 300 °C. Além da análise EDS para determinar a composição qualitativa dos pós, neste trabalho não se realizou outras análises de maior sensibilidade para os elementos leves que pudesse verificar o menor ou maior teor de compostos de nitrogênio e silício nas reações a diferentes razões molares dos reagentes.

Os curtos tempos de residência dos reagentes na zona quente do reator produzem os aglomerados amorfos, um tratamento térmico é feito separadamente para obter as fases cristalinas do nitreto.

5.3.3.2.

Partículas sintetizadas pela reação R1 e tratadas a 1500 °C

No MEV convencional são observadas partículas de diversos tamanhos e morfologias irregulares. As partículas maiores são de superfície lisa (Figura 5.21a) e as de menores tamanhos são de aparência porosa (Figura 5.21b). Na resolução de um MEV convencional a estrutura de ambos os dos pós, produto do tratamento térmico e produto da síntese, são muito similares. Agregados e aglomerados de forma irregular com tamanhos de até várias micra estão presentes, só as partículas alongadas semelhantes a bastonetes observados no pó da síntese não estão presentes após do tratamento térmico. O cloreto foi eliminado totalmente, e a análise EDS indica alto conteúdo de silício nas partículas, com presença de oxigênio (Figura 5.22).

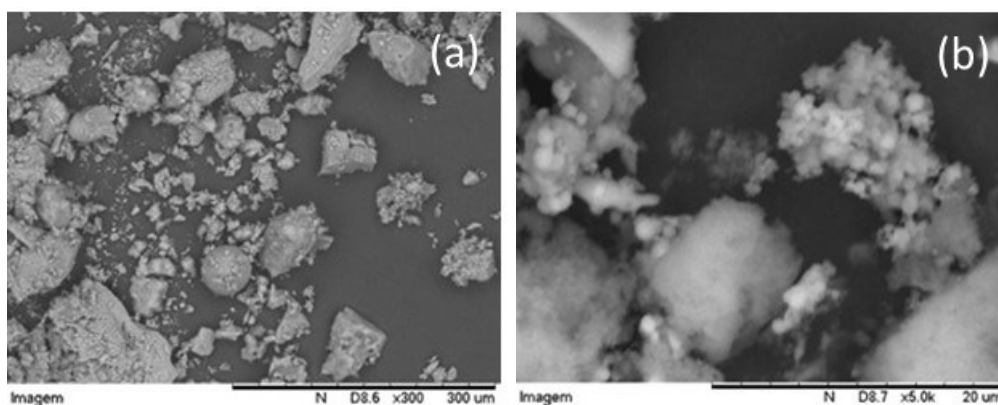


Figura 5.21 Imagens do MEV da amostra R1 após do tratamento térmico a 1500 °C.

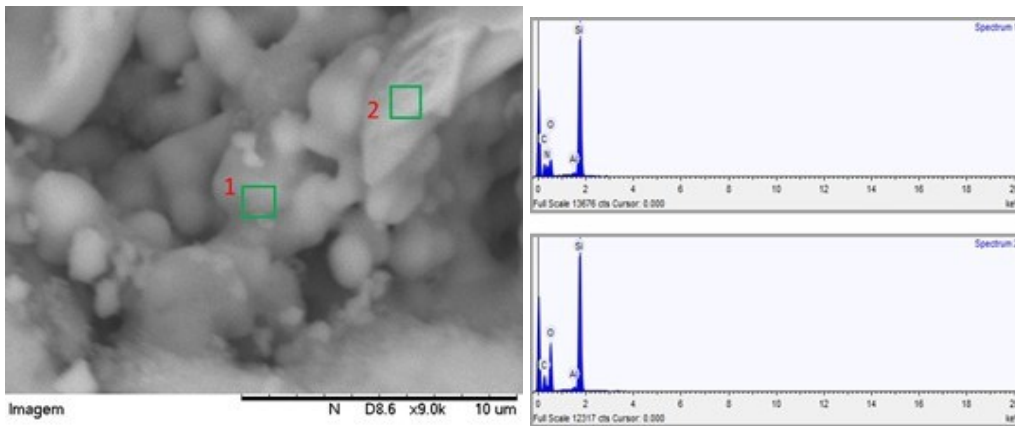


Figura 5.22 Análise EDS da amostra R1 após do tratamento térmico a 1500 °C.

No MEV de maior resolução pode ser observado que as partículas crescem por agregação entre elas (Figura 5.23a). Agregados maiores aos 300 nm são observados nas imagens da Figura 5.23b.

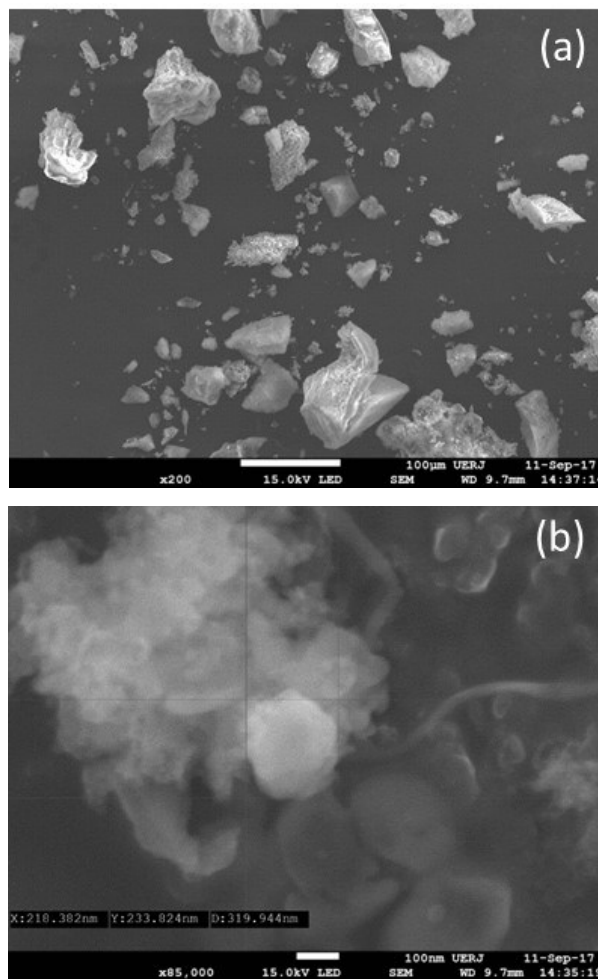


Figura 5.23 Imagens MEV-FEG da amostra R1 após do tratamento térmico a 1500 °C.

Maiores informações acerca das nanoestruturas são fornecidas pelas análises no MET. Foi escolhida para análise uma região da grade que mostra a diversidade de estruturas e morfologias no pó. Um mapeamento elementar inicial da região é apresentado na Figura 5.24. Nas zonas marcadas como 1 e 2 o nitrogênio e silício estão presentes, já na zona 3 somente silício e oxigênio são detectados.

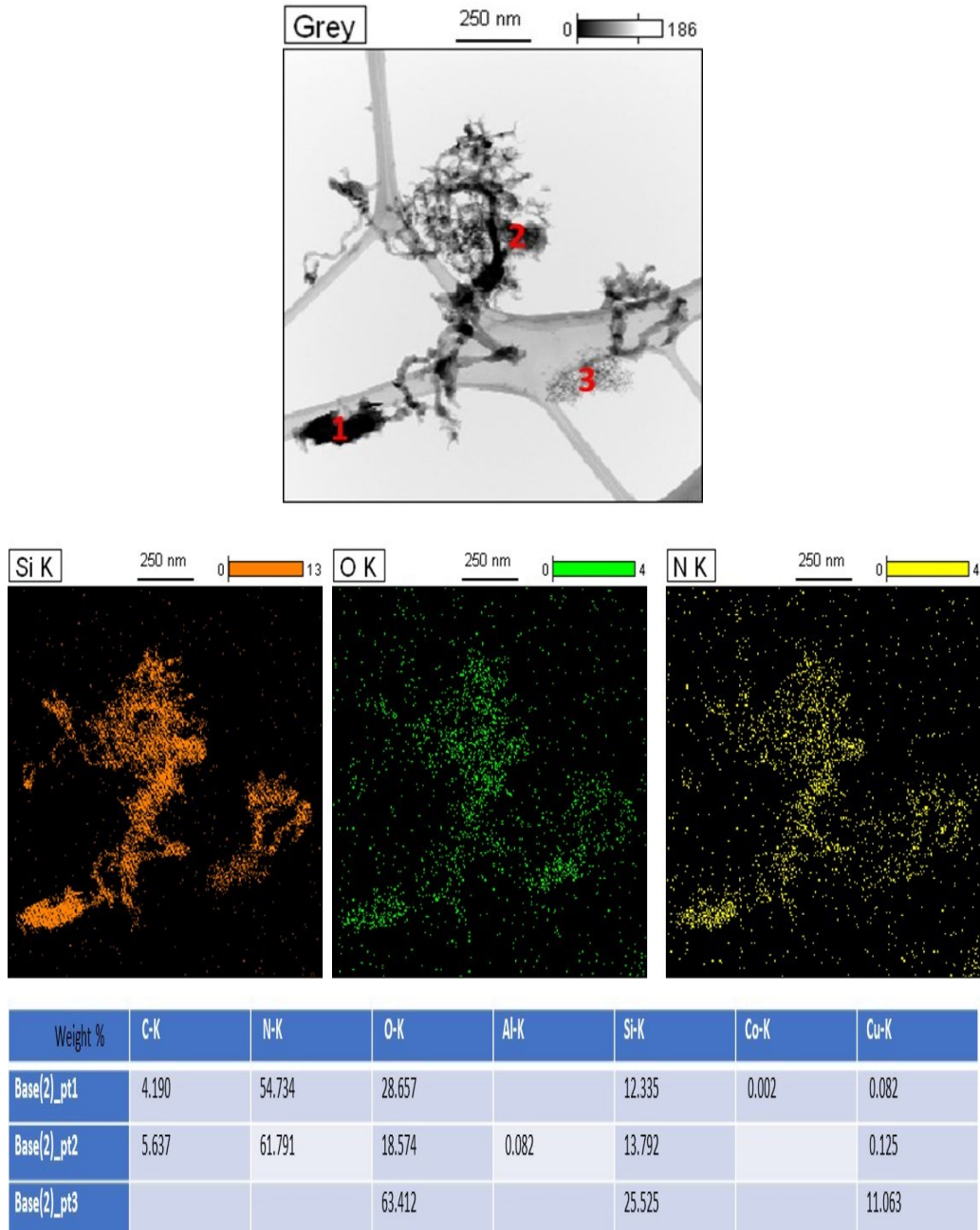


Figura 5.24 Mapeamento elementar da amostra R1 após de tratamento térmico a 1500 °C.

Da análise não pode ser definido os compostos formados nesta reação, somente é possível assegurar que as diferentes estruturas estão compostas de diferentes concentrações dos três elementos, Si, N e O.

As diferentes morfologias identificadas na Figura 5.25 foram analisadas em detalhe fazendo uso das técnicas TEM e STEM.

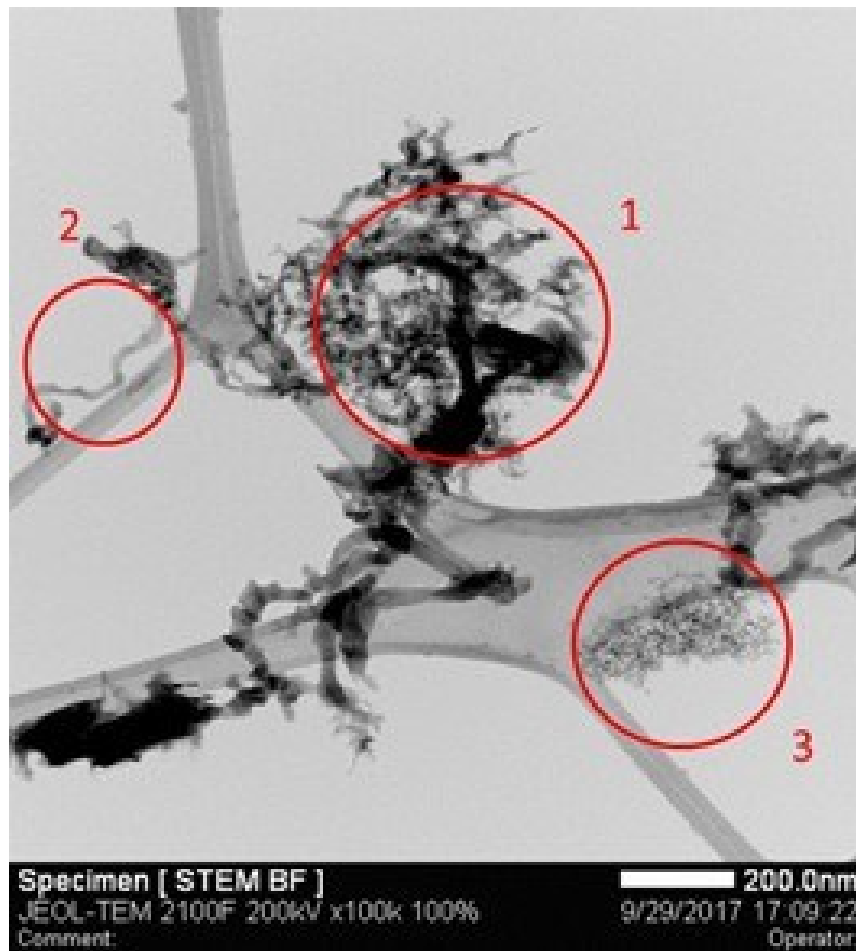


Figura 5.25 Região da grade escolhida para análise.

Na área marcada 1 da Figura 5.25 observamos duas morfologias, fitas aglomeradas e partículas facetadas. As imagens MET e padrões de difração da área selecionada (SAED) são mostradas na Figura 5.26.

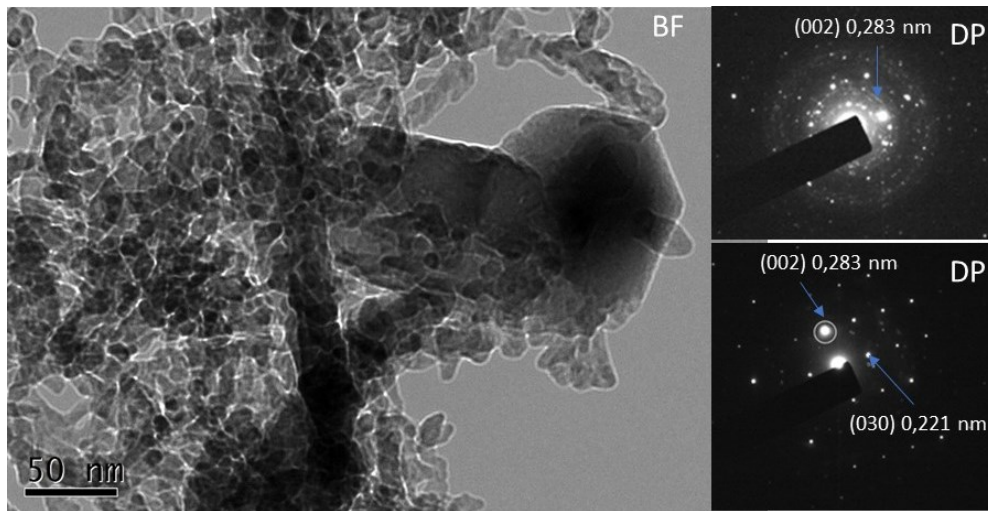


Figura 5.26 Imagem MET e SADP da zona 1 da Figura 5.25.

O padrão de difração geral da zona 1 revela partículas policristalinas, já o padrão de difração da partícula facetada corresponde a um cristal único. As distancias interplanares foram determinadas para a partícula facetada, os planos (002) e (030) podem ser determinados como 0,283 nm e 0,221 nm respectivamente, os quais podem bem corresponder aos planos do α - Si_3N_4 .

Na área 2 da Figura 5.25 observa-se uma fita isolada. Seu correspondente SADP é policristalino. (Figura 5.27)

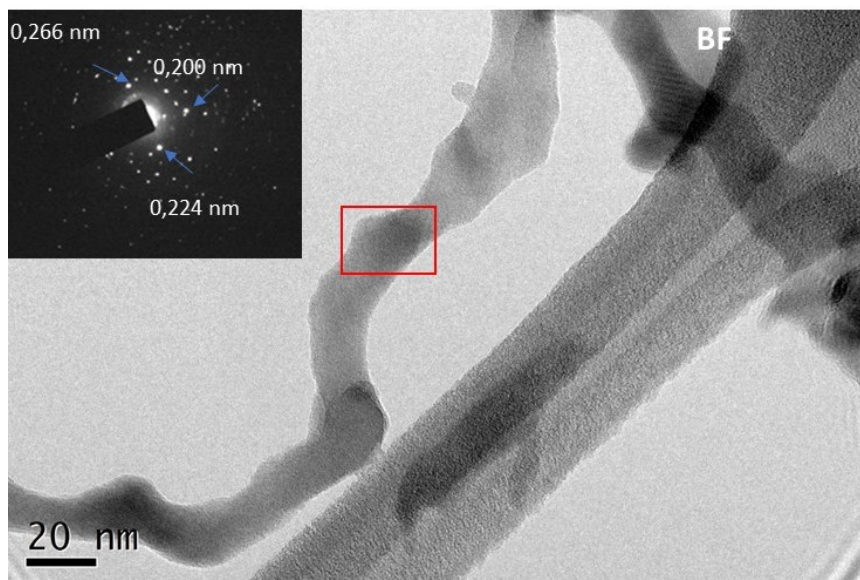


Figura 5.27 Imagem MET e SADP da área 2 na Figura 5.25.

A área da fita marcada dentro do requadro é analisada por MET de alta resolução (HRTEM), a distância entre as franjas na malha é calculada pela

transformada de Fourier e observada em uma porção ampliada da fita na Figura 5.28.

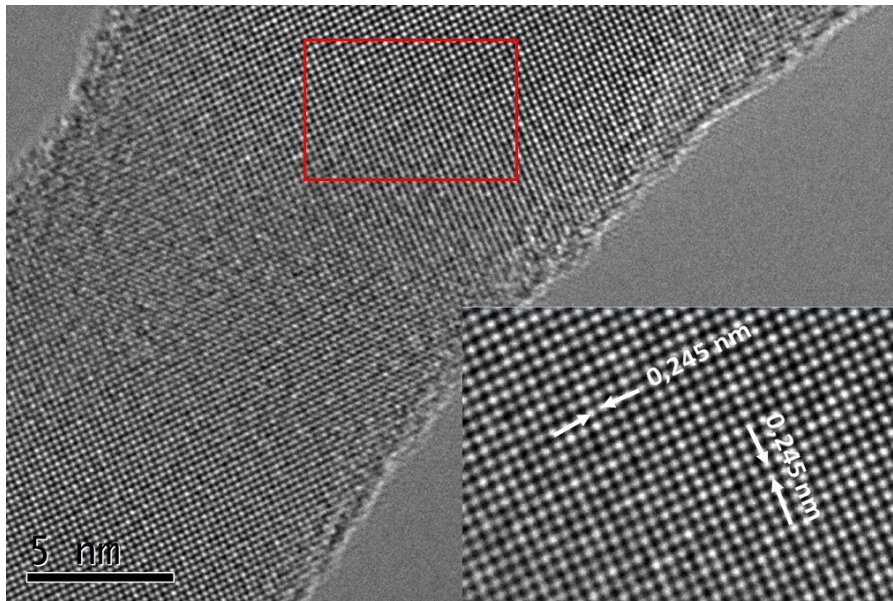


Figura 5.28 Imagem HRTEM da fita e a distância das franjas da malha.

Em outras regiões da grade maior quantidade das fitas finas e policristalinas são observadas (Figura 5.29a). Os cristais facetados aparecem em menor quantidade. As ampliações das imagens TEM mostram que as fitas são transparentes para os elétrons, mesmo quando as fitas são sobrepostas (Figura 5.29 b,c). A indexação dos padrões de difração determina várias distancias interplanares nestas fitas, que por aproximação, bem podem corresponder aos compostos de α - Si_3N_4 , Si_2ON_2 ou SiO_2 . Figura 5.27 e 5.29a.

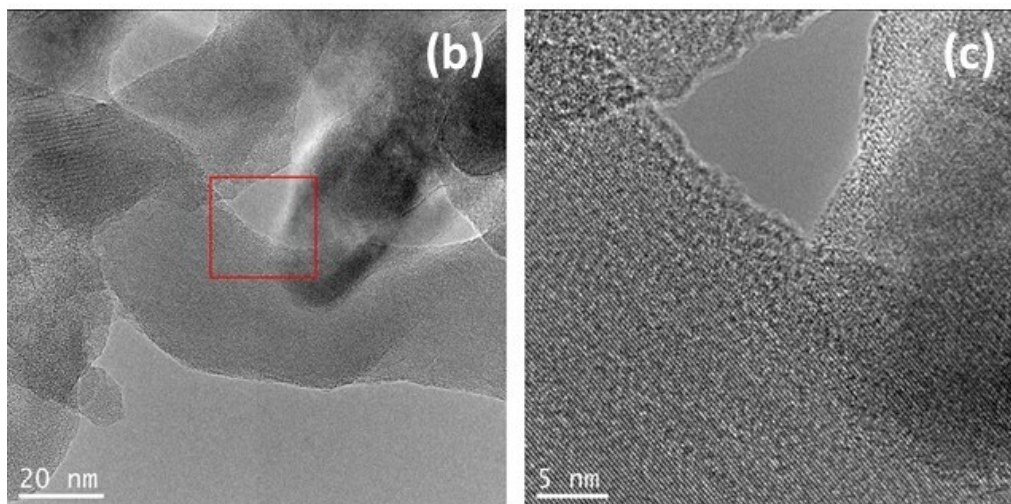
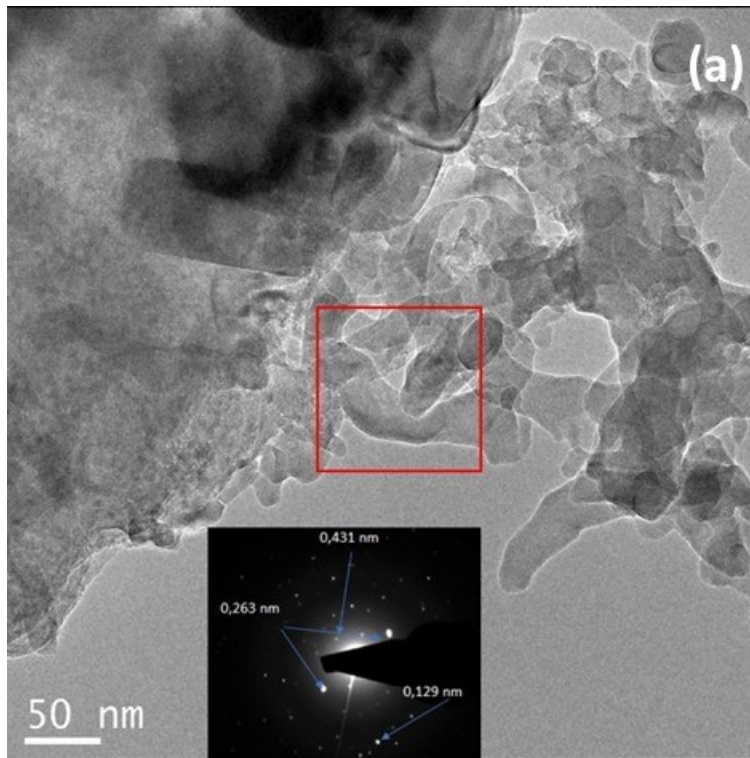


Figura 5.29 Fitas cristalinas reconhecidas em outra região da grade.

Além das fitas policristalinas, os aglomerados amorfos são encontrados em outras regiões da grade (área 3 marcada na Figura 5.25). Os aglomerados amorfos são mostrados na Figura 5.30(a,b) com seu respectivo padrão de difração.

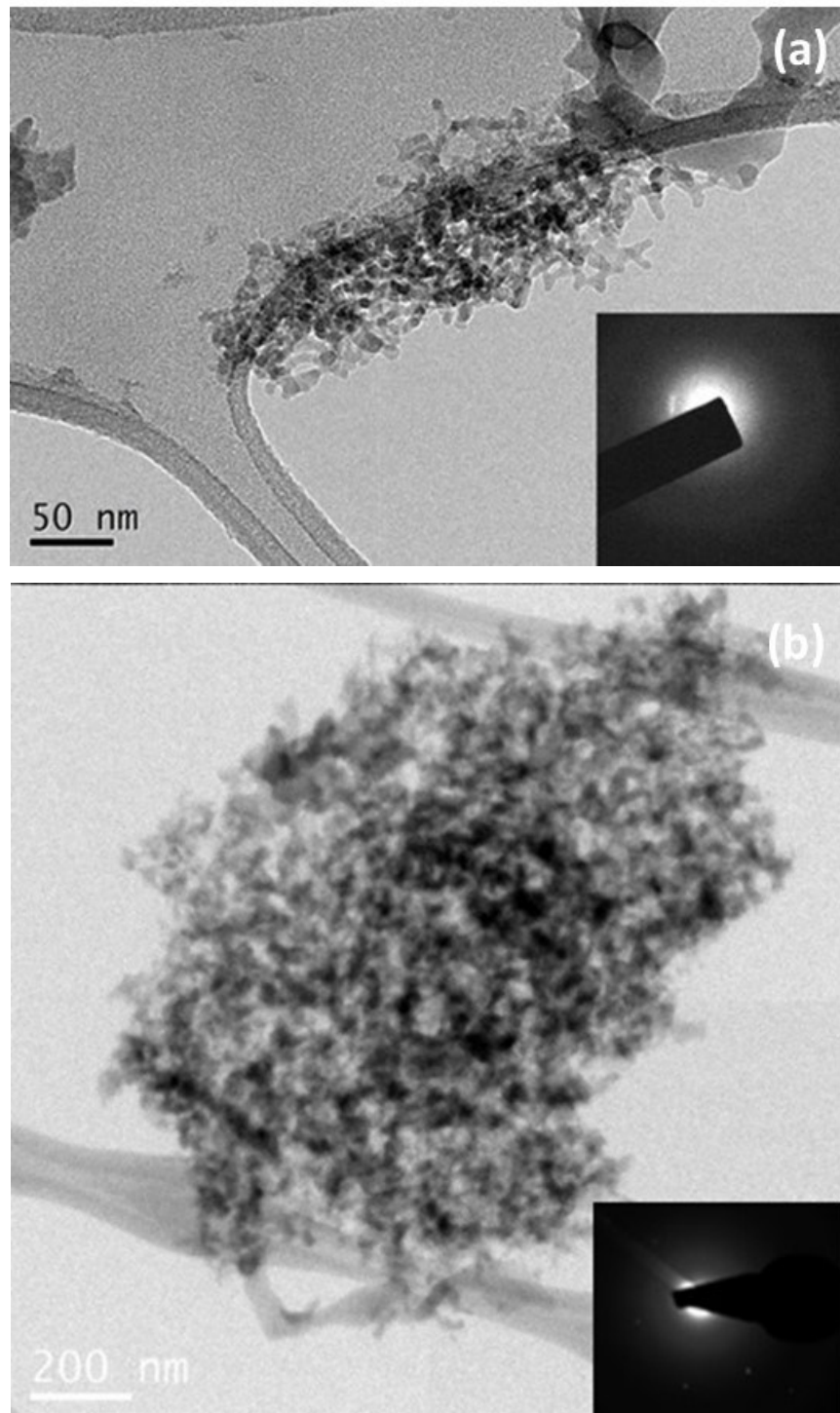


Figura 5.30 Imagem TEM das partículas amorfas na amostra R1.

Do resultado do mapeamento elementar (Figura 5.24) podemos observar que esta zona está composta de silício e oxigênio, e pode ser reconhecida como sílica amorfa.

5.3.3.3.

Partículas sintetizadas pela reação R2 e aquecidas a 1500 °C

As imagens no MEV do pó proveniente da reação de síntese R2 mostram partículas irregulares da ordem de micras (Figura 5.31a). Partículas menores com formato esferoidal e de aparência porosa são vistas nas imagens da Figura 5.31b.

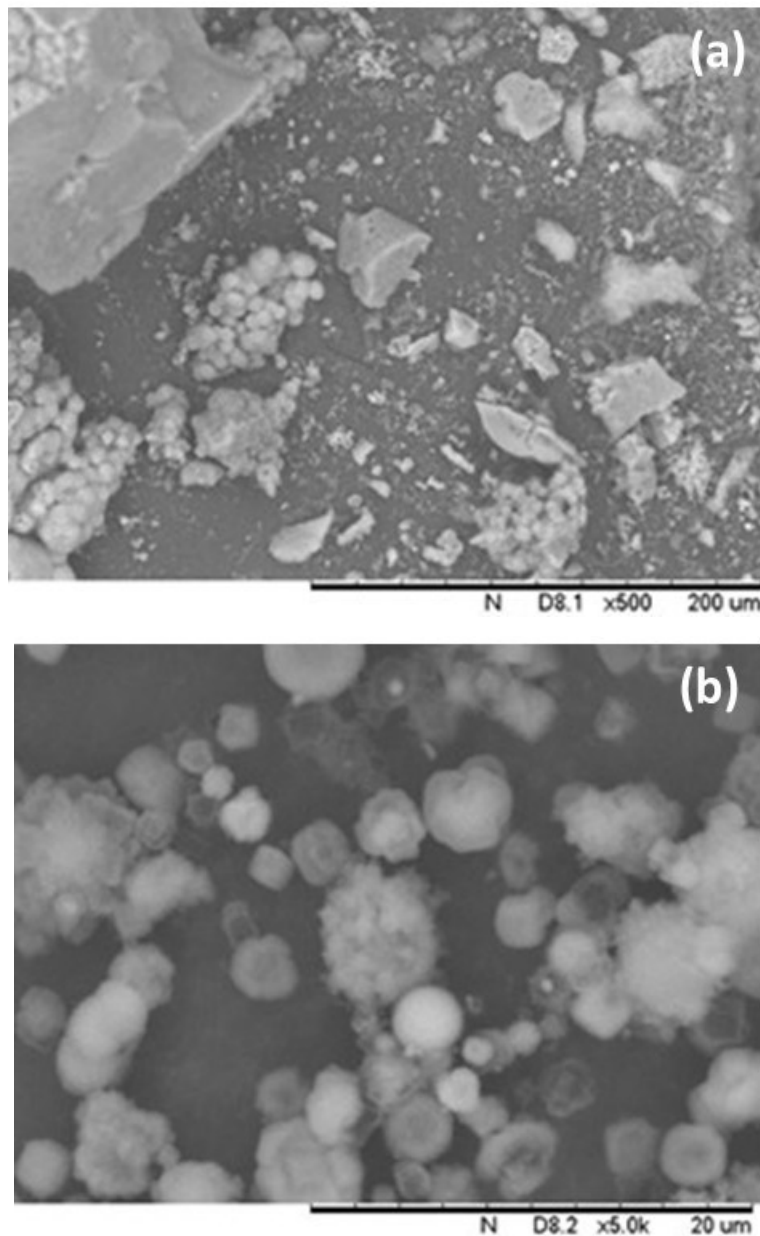


Figura 5.31 Imagem MEV das partículas do pó sintetizado pela reação R2.

A análise EDS revela alto o teor de silício e oxigênio nas partículas menores. Figura 5.32.

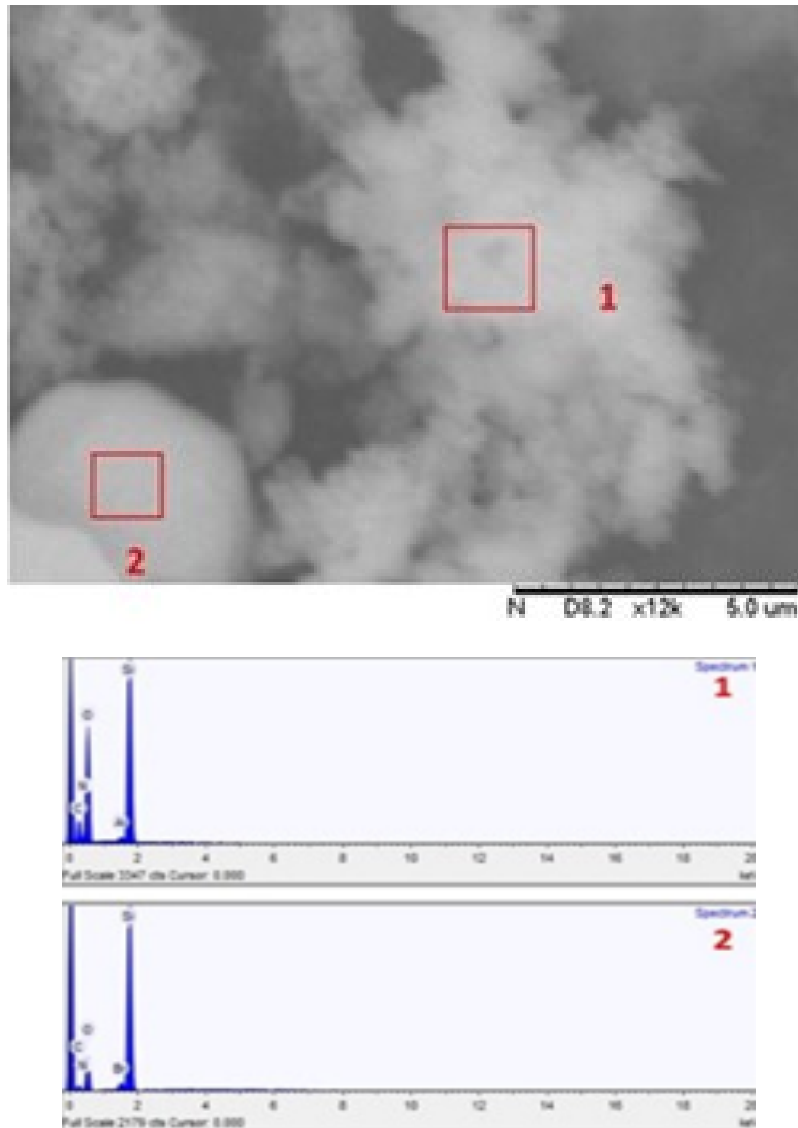


Figura 5.32 Imagem MEV e análise EDS do pó sintetizado por R2.

As imagens no MEV-FEG, Figura 5.33(a,b), mostram com mais detalhe a aglomeração e a agregação das partículas menores para compor partículas maiores de formato irregular. As nanoestruturas são bem resolvidas nas imagens de MET.

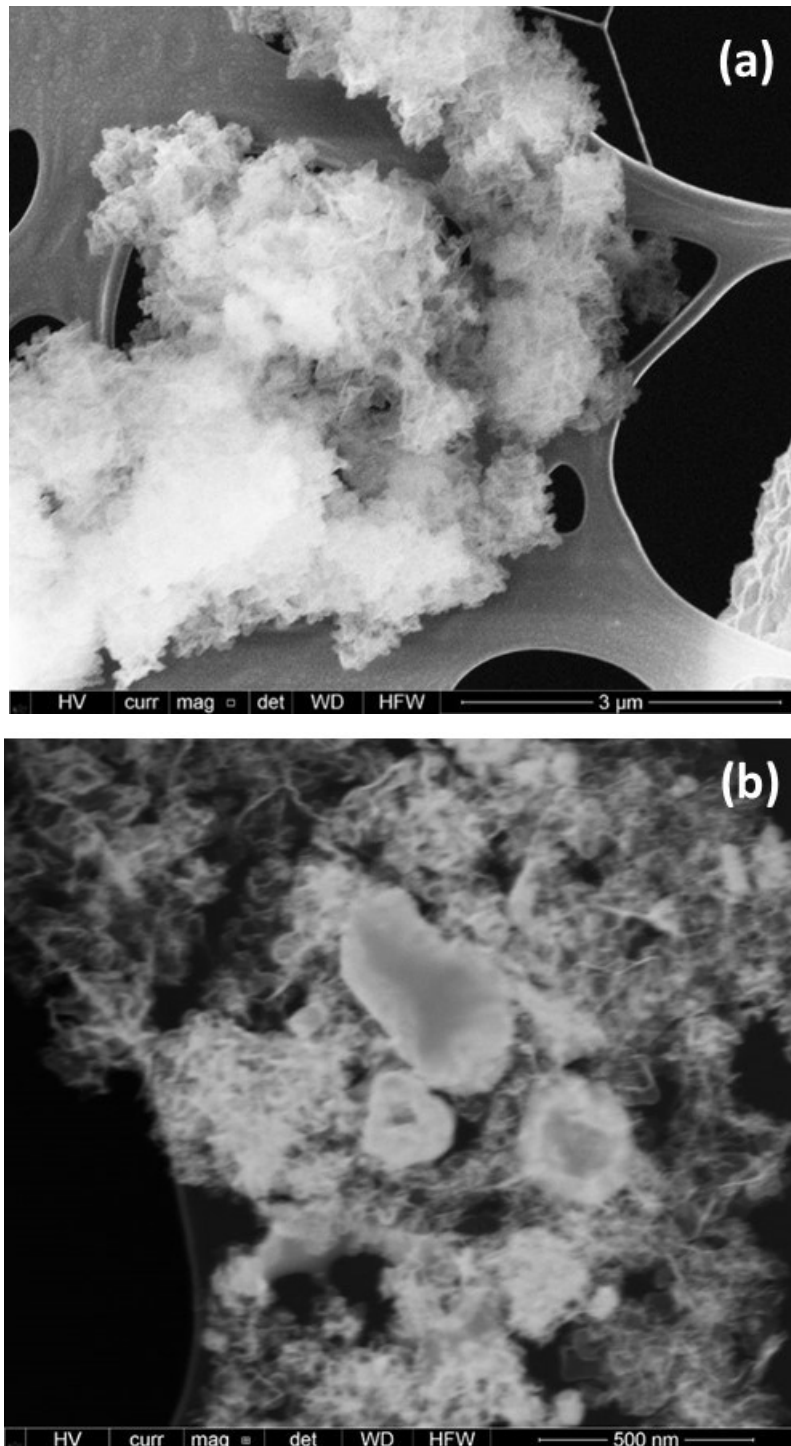


Figura 5.33 Imagens MEV-FEG das partículas na amostra sintetizada pela reação R2.

Diversas morfologias são observadas nas imagens MET, bastões com diâmetros menores a 100 nm (Figuras 5.34 a,b,c); partículas densas e longas com comprimento da ordem de micras (Figuras 5.35 a,b); cristais facetados (Figura 5.36); fitas policristalinas (Figura 5.39) e fios amorfos (Figuras 5.40).

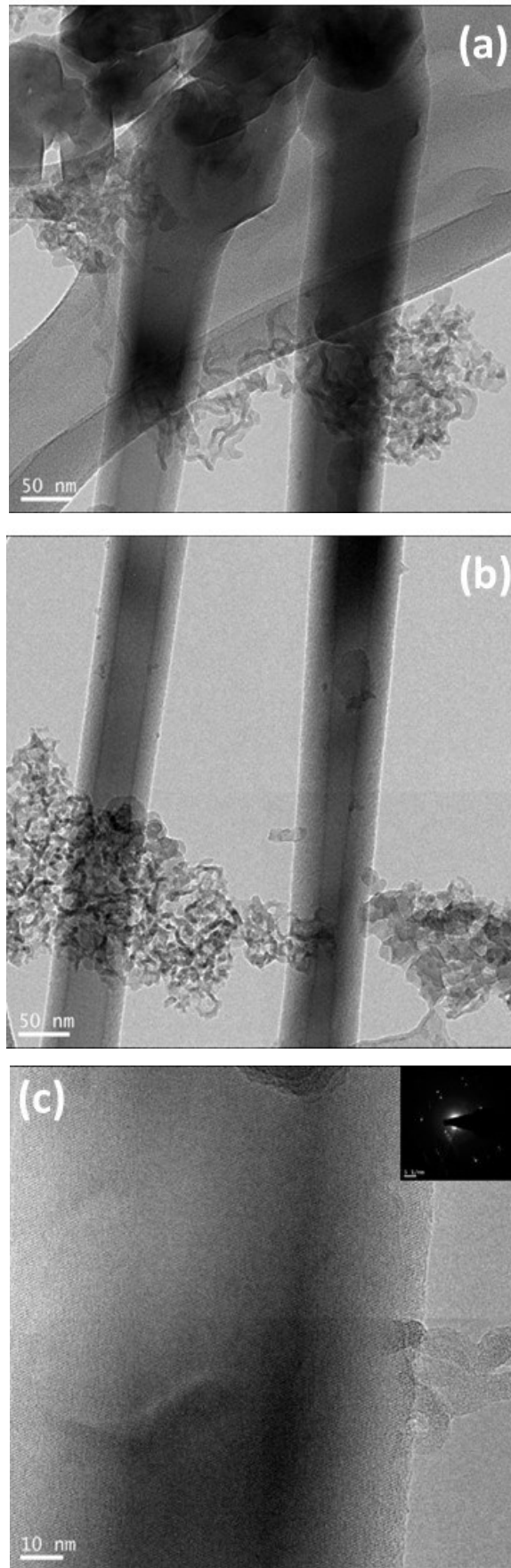


Figura 5.34 Imagens MET dos bastões cristalinos.

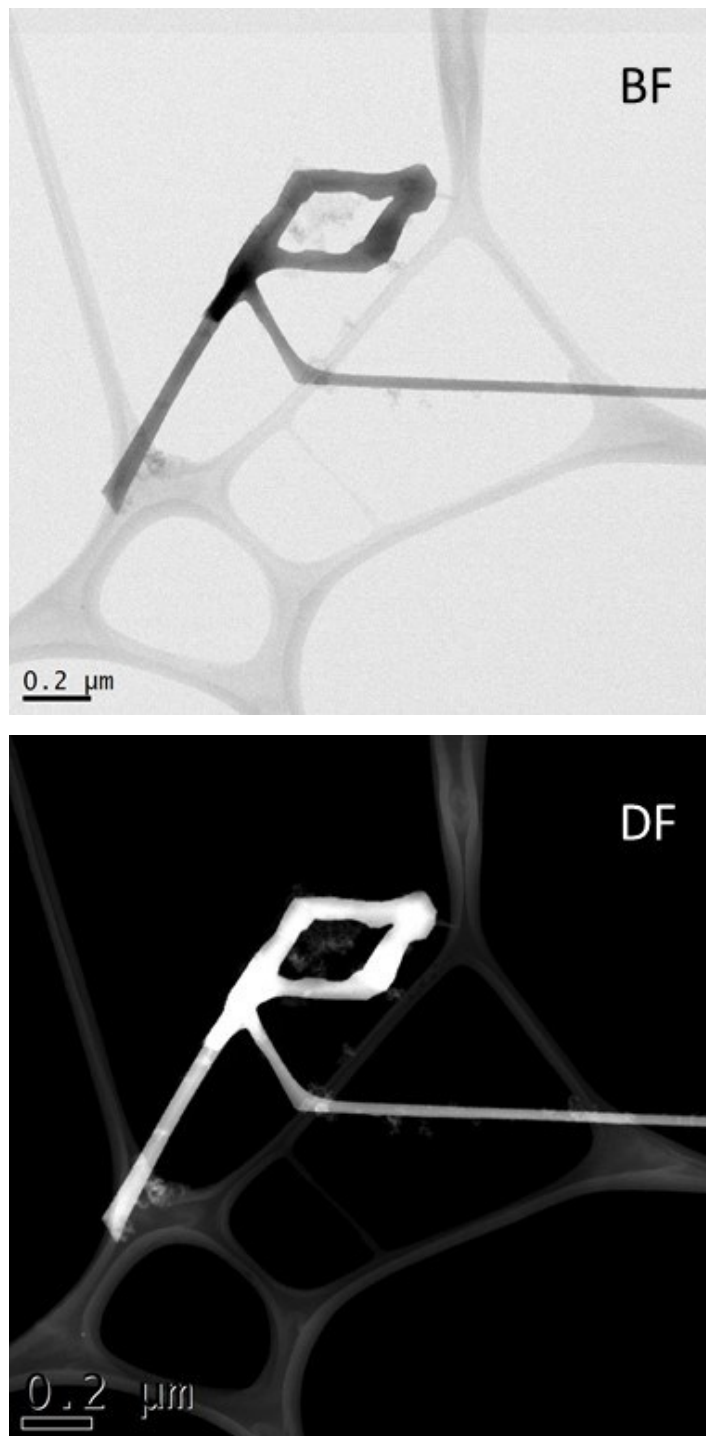


Figura 5.35 Imagens campo claro (BF) e campo escuro (DF) das partículas densas longas.

Cristais facetados monocristalinos são observados em maior quantidade (Figuras 5.36 a,d). Aplicando a transformada de Fourier na zona marcada do

crystal (Figura 5.36b) a distância interplanar medida, 0,67 nm, corresponde ao plano (100) da fase α -Si₃N₄ (Figura 5.36c).

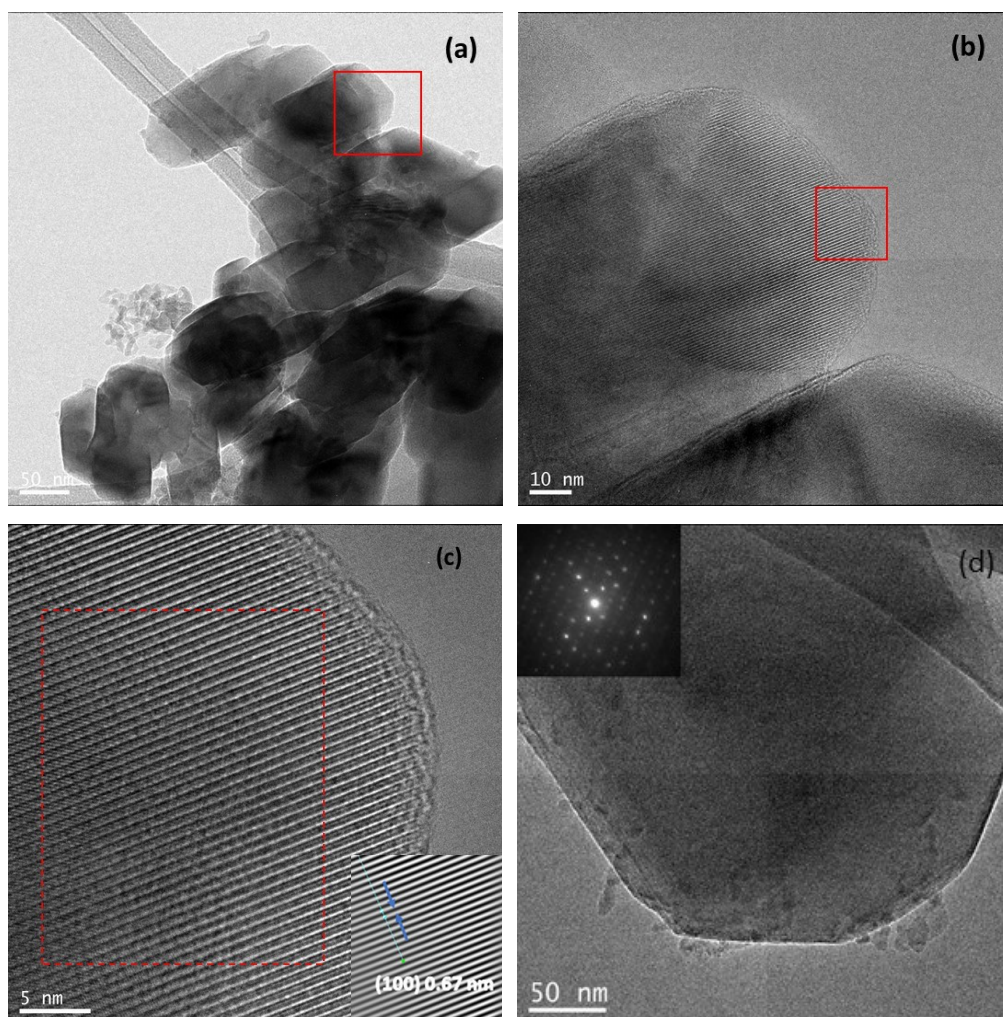


Figura 5.36 Cristais facetados (a) Aglomerado de partículas, (b) Ampliação da área em vermelho, (c) Transformada de Fourier para a área em vermelho, (d) Partícula isolada.

A composição das partículas facetadas e os bastões foram determinadas por mapeamento elemental (Figura 5.37) e por espectroscopia EDS (Figura 5.38). Ambas estruturas contem composição similar, próxima à composição do nitreto de silício (60% Si, 40% N). Os espectros revelam alto teor de silício (Figura 5.37c), e porcentagens similares de oxigênio e nitrogênio (Figuras 5.37 d,e) em ambas as duas estruturas. Este fato poderia levar a sugerir que as partículas

menores se agregam para formar nanoestruturas maiores como formato de bastões (Figura 5.37a).

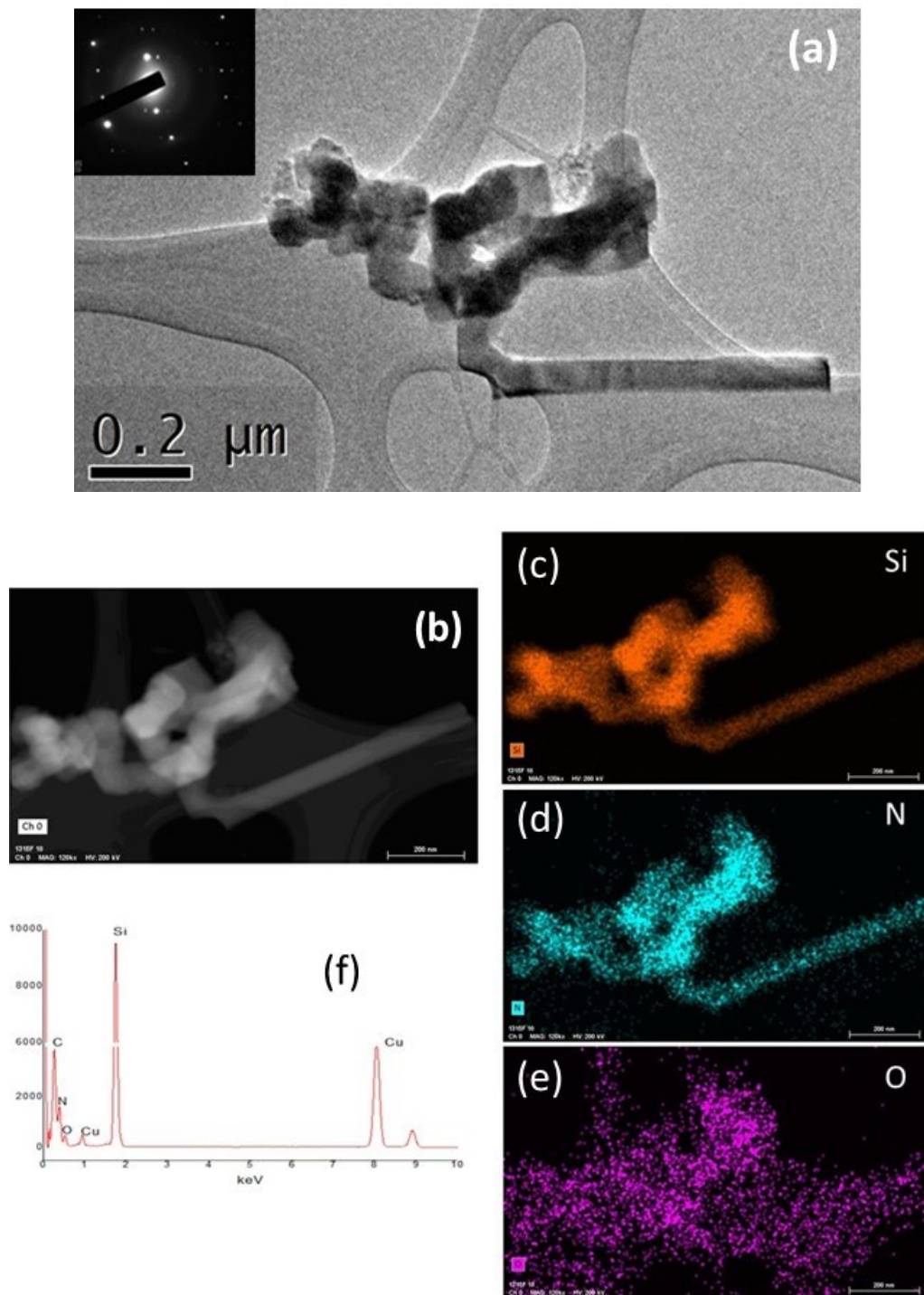


Figura 5.37 Mapeamento elemental das partículas densas.

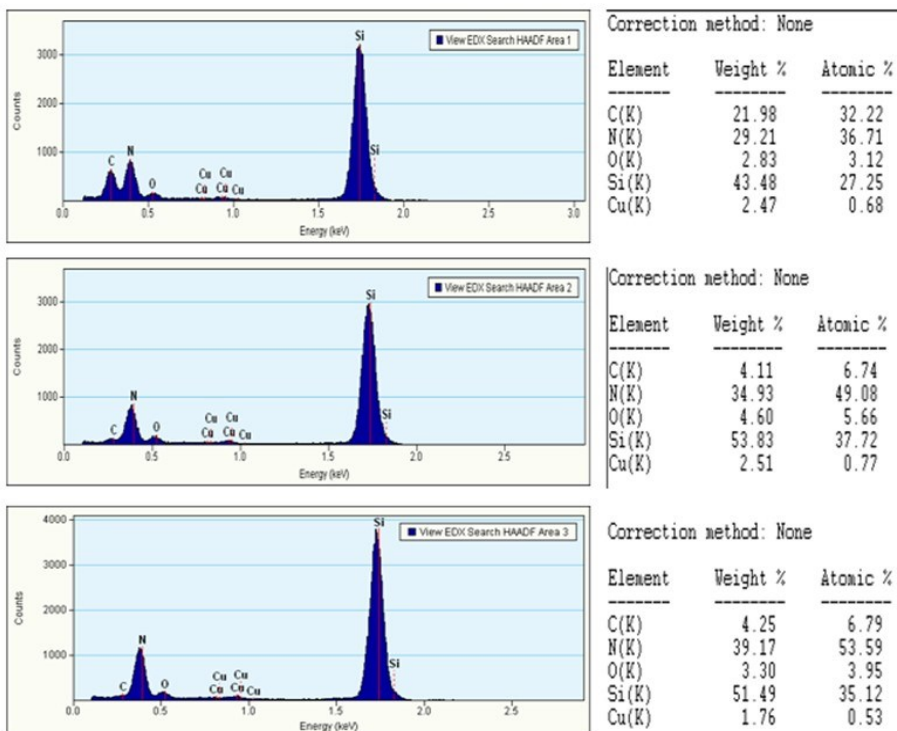
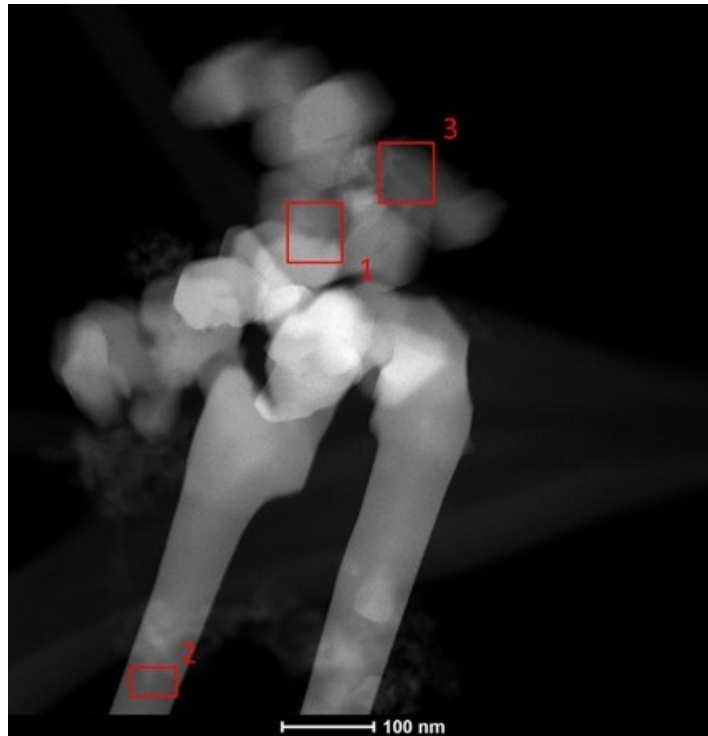


Figura 5.38 Análise EDS dos bastões e cristais facetados.

As fitas cristalinas parecem encontrar-se ao redor dos bastões e dos cristais densos, como pode ser visualizado na Figura 5.39 a e b.

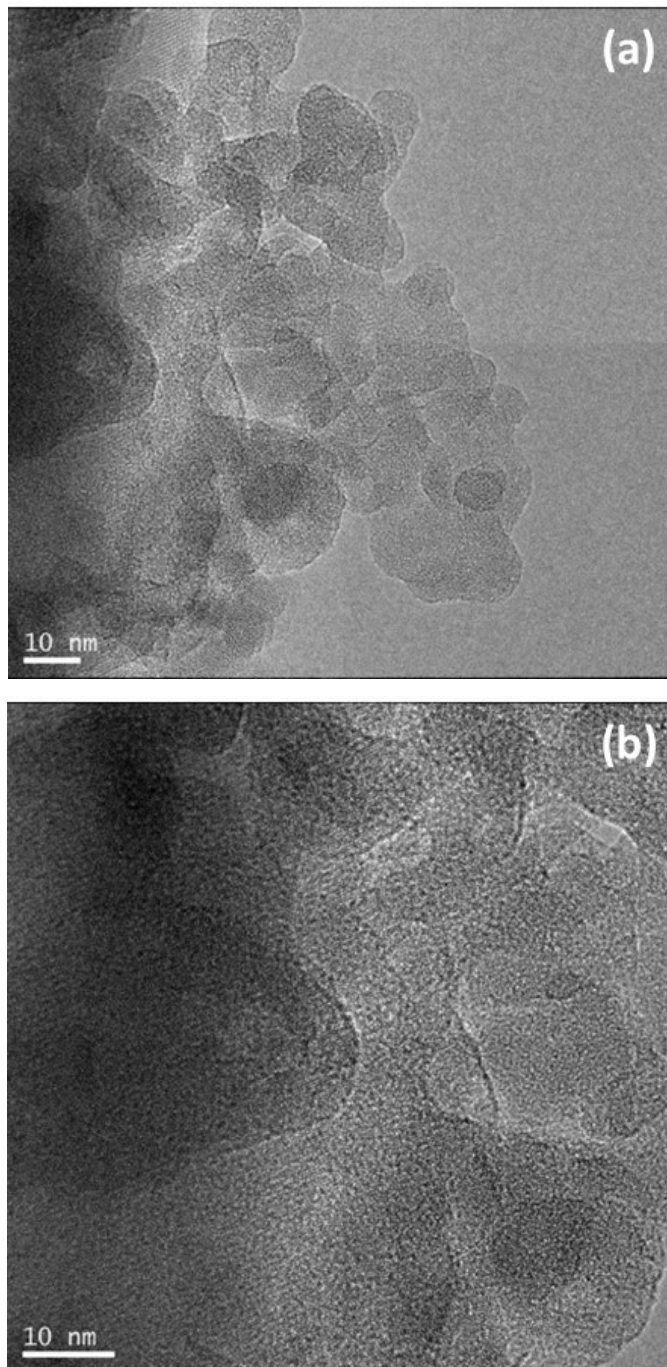


Figura 5.39 Fitas policristalinas ao redor dos bastões.

Outra estrutura observada no pó R2 são nanofios amorfos dispersos entre as outras estruturas (Figuras 5.40 a,c). Da imagem MET pode ser observado que os diâmetros destes nanofios são diferentes e chegam até os 70 nm com dezenas de micras de comprimento (Figura 5.40b). A análise EDS numa zona aglomerada destes nanofios (Figura 5.41a) e numa porção isolada (Figura 5.41b) mostram alto teor de silício e oxigênio. A porcentagem em peso poderia indicar que está próximo à composição do óxido de silício (46,7% Si, 53,3% O).

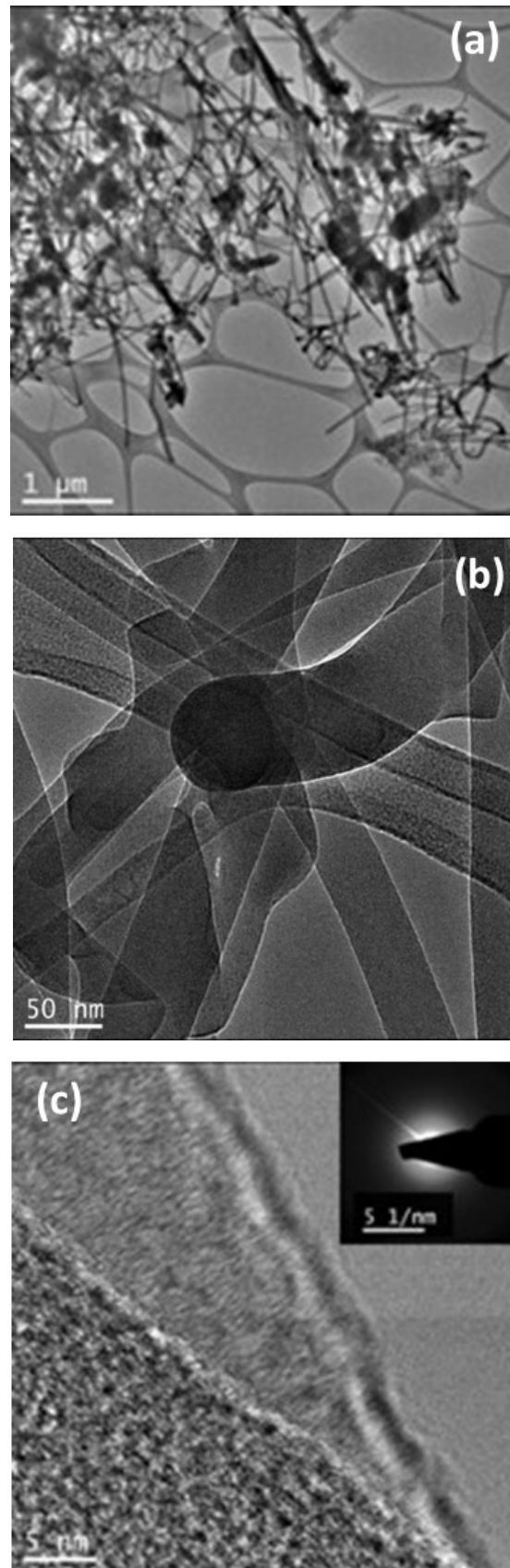
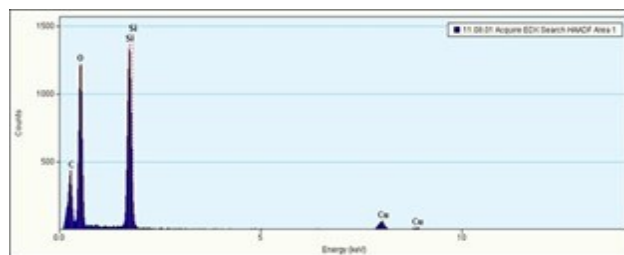
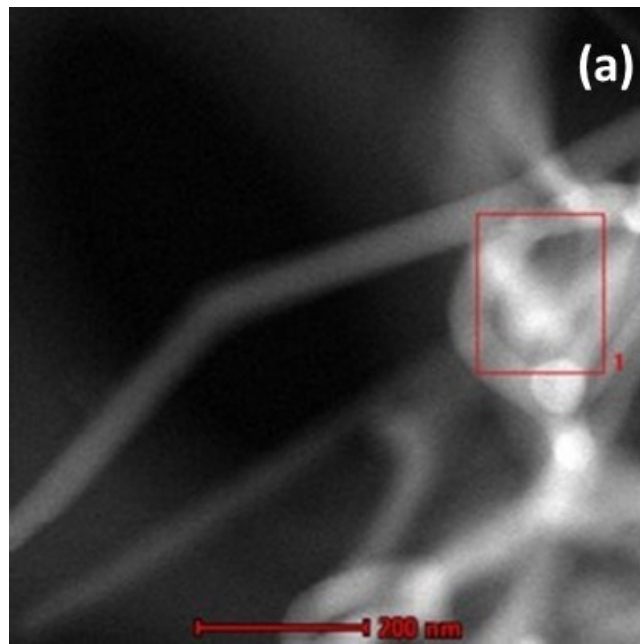


Figura 5.40 Imagens MET: (a) aglomerado dos nanofios, (b) porção isolada de nanofios, (c) padrão de difração dos nanofios amorfos.



Correction method: None

Element	Weight %	Atomic %
N(K)	3.36	4.70
O(K)	55.46	67.89
Si(K)	37.80	26.36
Cu(K)	3.36	1.03

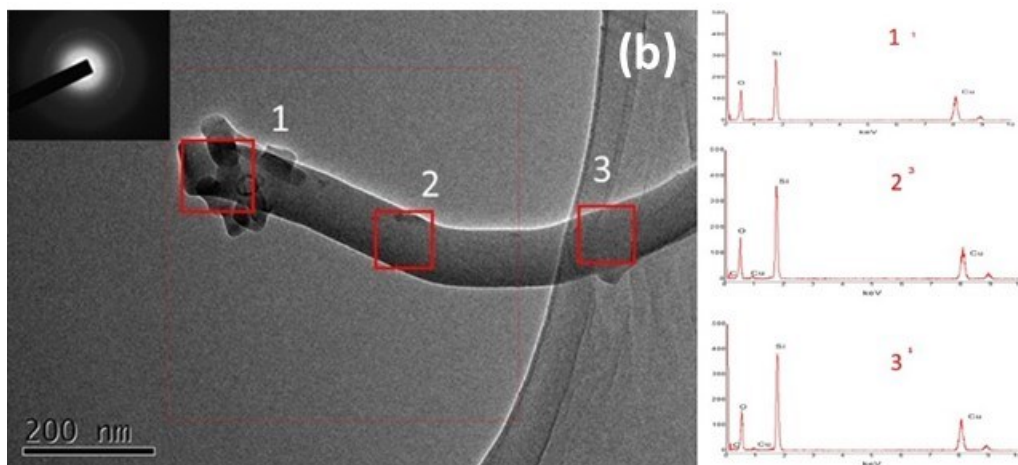


Figura 5.41 Análise EDS dos nanofios amorfos.

Aglomerados amorfos também são encontrados no pó da síntese R2 (Figura 5.42 a,b).

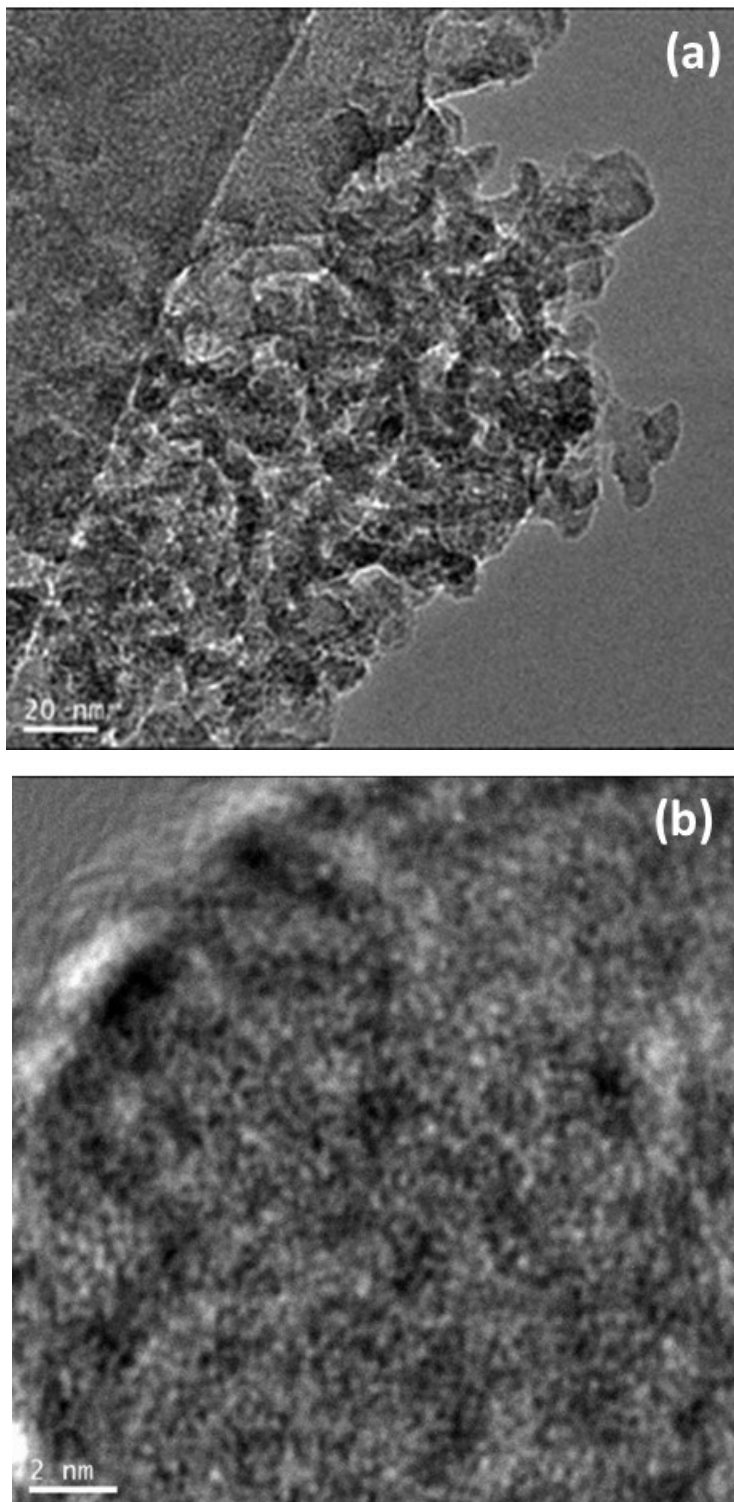


Figura 5.42 (a) Região de aglomerados amorfos, (b) imagem da maior ampliação dos aglomerados amorfos.

5.3.3.4. Partículas sintetizadas pela reação R3 e aquecidas a 1500 °C

Nas imagens do MEV convencional se pode observar agregados irregulares com tamanhos de dezenas de micras (Figura 5.43a). A imagem da Figura 5.43b revelara que as partículas agregadas começam a se transferir para um único cristal de maior tamanho.

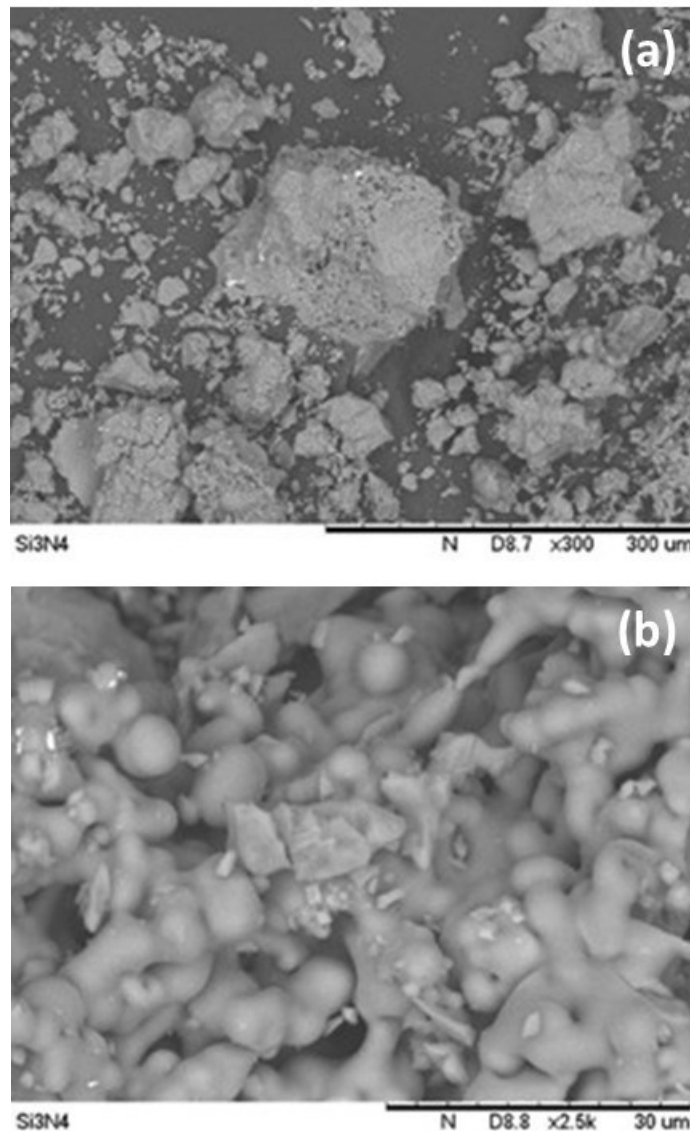


Figura 5.43 Imagens MEV das partículas agregadas, (a) 300x e (b) 2500x.

Nas imagens de MEV-FEG, Figura 5.44a, se observam com maior detalhe estes cristais micrométricos. Os cristais densos e facetados parecem-se agregar para formar um de maior tamanho (Figura 5.44b). É possível apreciar

aglomerados de partículas porosas e de nanoestruturas unidimensionais com formato de bastões (Figura 5.44c).

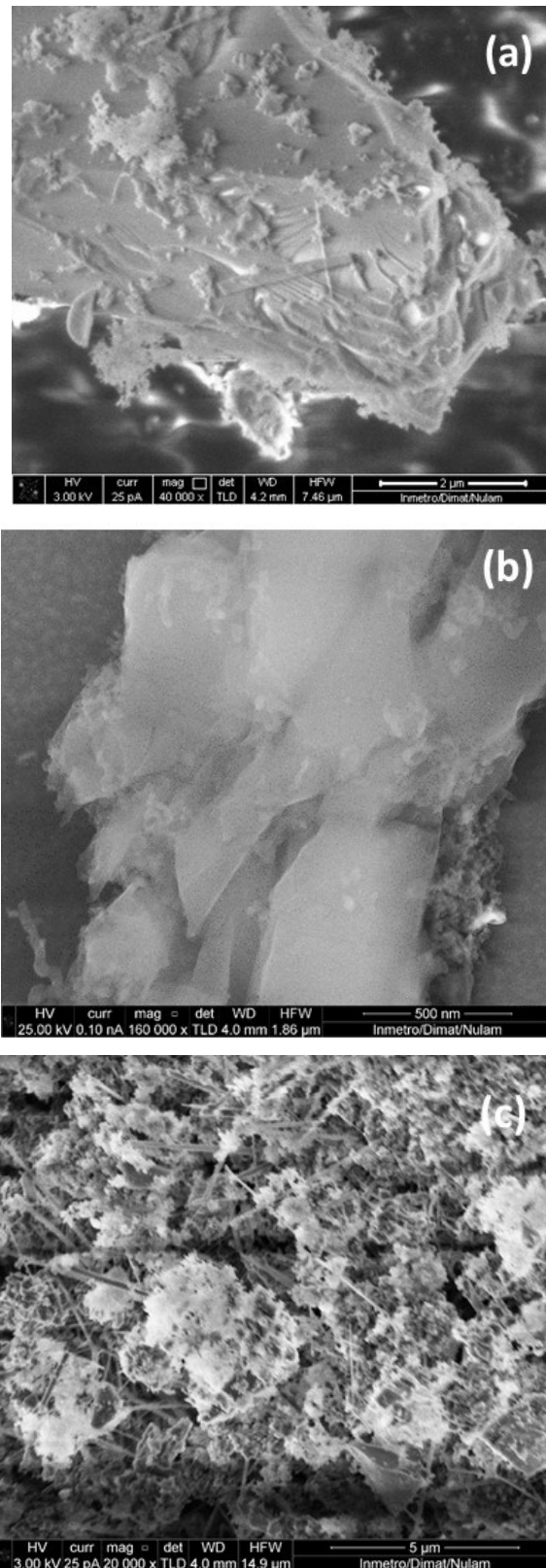


Figura 5.44 Imagens MEV-FEG das diferentes morfologias, (a) e (b) cristais facetados, (b) aglomerado das nanoestruturas.

Nas imagens em MET se observaram melhor as partículas individuais, uma porção do bastão cristalino é mostrado na Figura 5.45a e seu respectivo padrão de difração na Figura 5.45b.

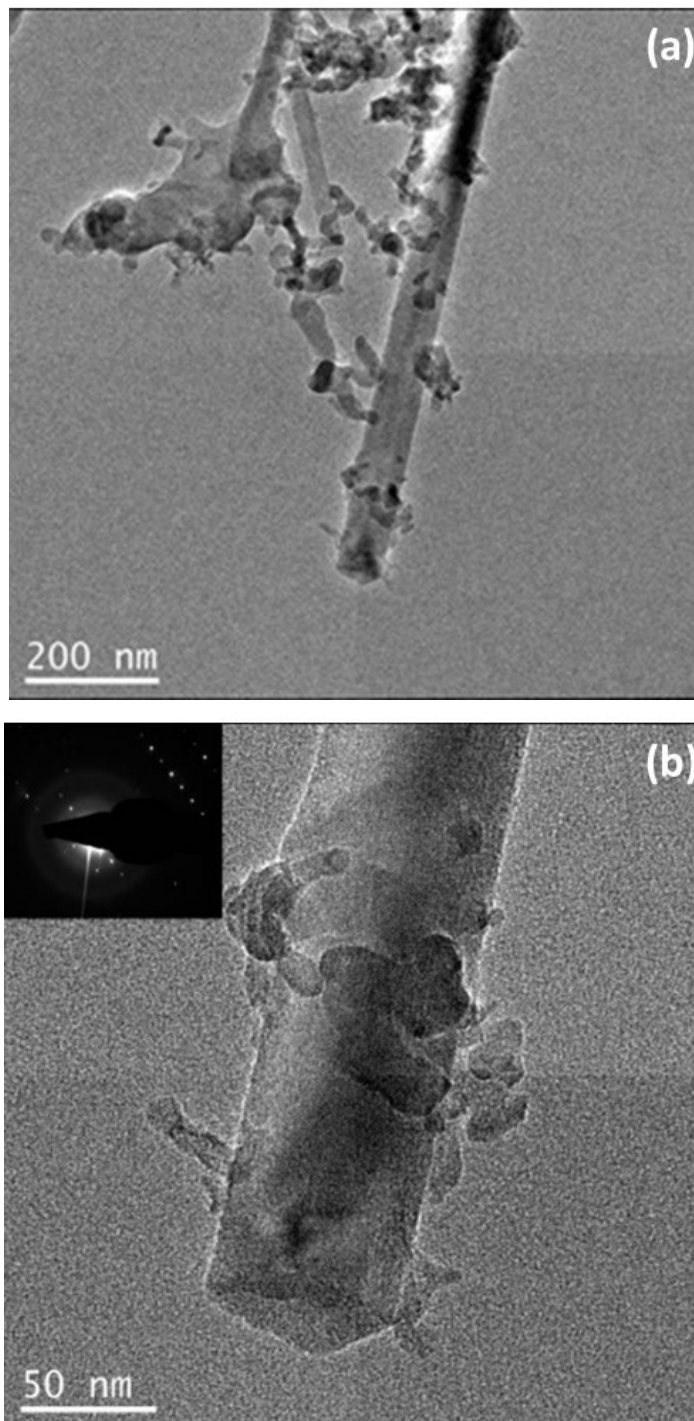


Figura 5.45 (a) Imagem MET do bastão, (b) padrão de difração do bastão.

Por HRTEM se pode analisar sua estrutura. Aplicando Transformadas de Fourier à imagem de alta resolução (Figura 5.46a) se pode determinar duas

distancias interplanares que bem podem corresponder aos planos (100) e (201) da fase α -Si₃N₄.

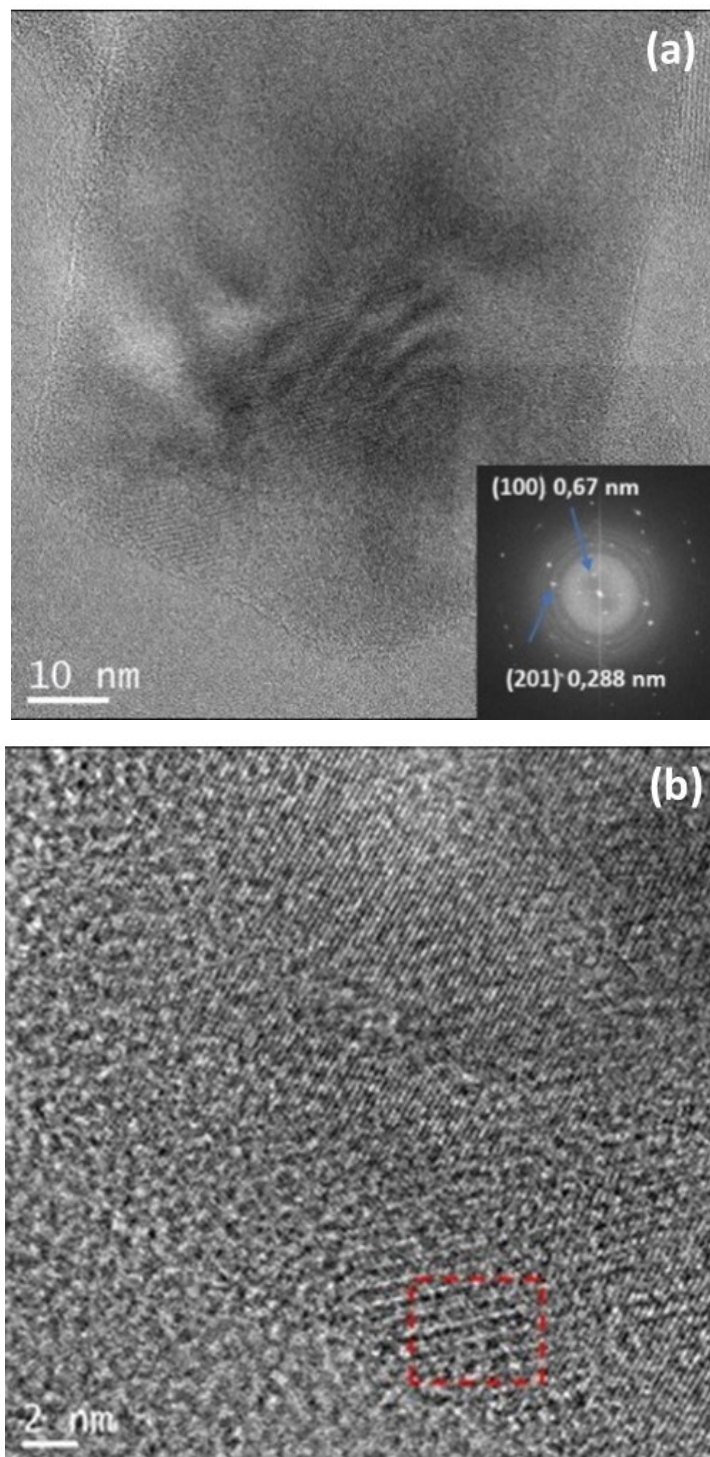


Figura 5.46 (a) Transformada de Fourier a uma porção do bastão, (b) imagem HRTEM do bastão.

O comprimento dos bastões está em centenas de nanômetros (Figura 5.47b) e sua largura pode alcançar os 100 nm (Figura 5.47a).

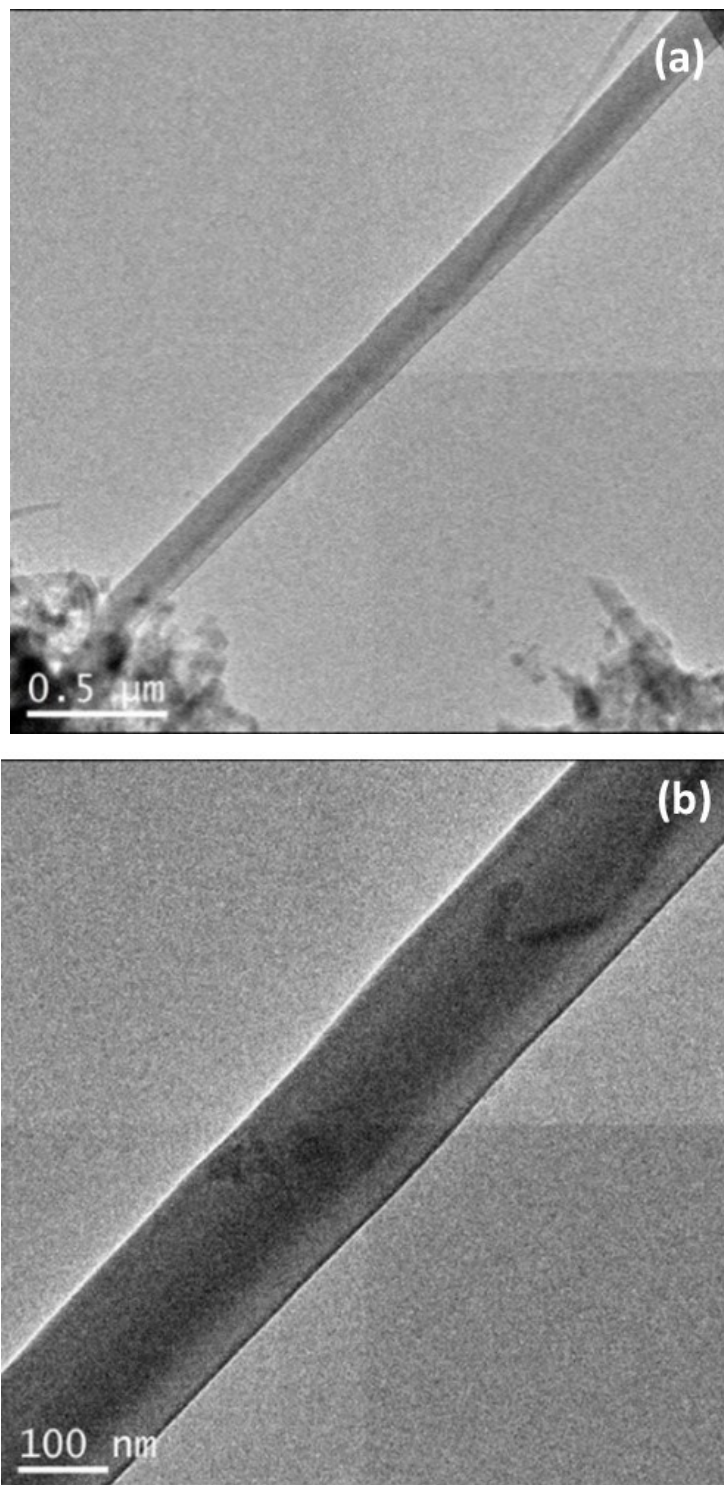


Figura 5.47 Imagens MET (a) comprimento e (b) largura dos bastões em outra região da grade.

A análise EDS determina uma composição próxima dos bastões, se bem a porcentagem em peso não alcança a composição do Si_3N_4 (60% Si, 40% N), o conteúdo de nitrogênio é alto e a presença de oxigênio é mínima (Figura 5.48).

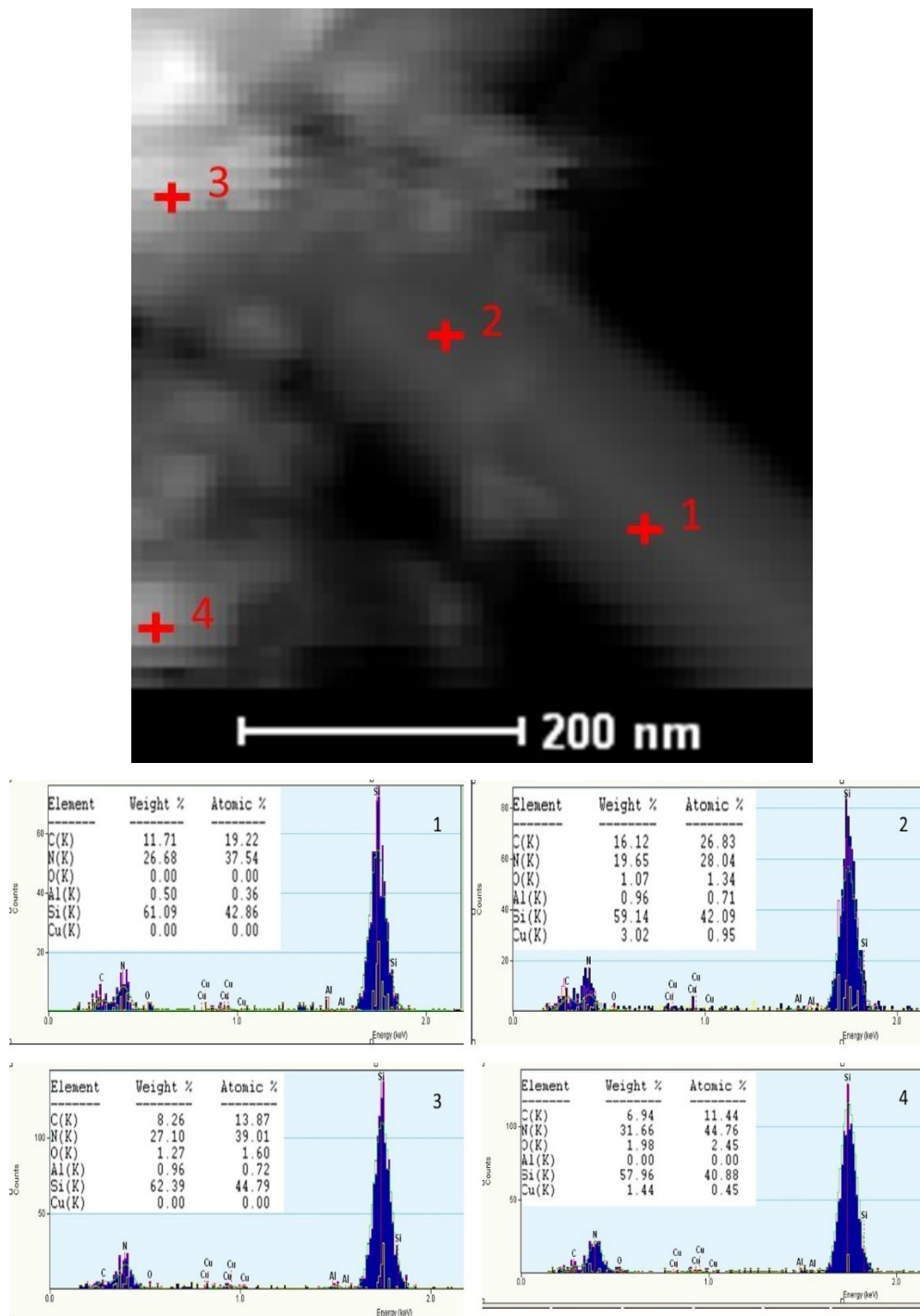


Figura 5.48 Análise EDS dos bastões.

Os cristais facetados parecem ser mais grandes que aqueles encontrados na amostra da reação R2 (Figura 5.49a), seus padrões de difração indicam material policristalino (Figura 5.49b), mas os cristais mais pequenos são monocristais (Figura 5.50a).

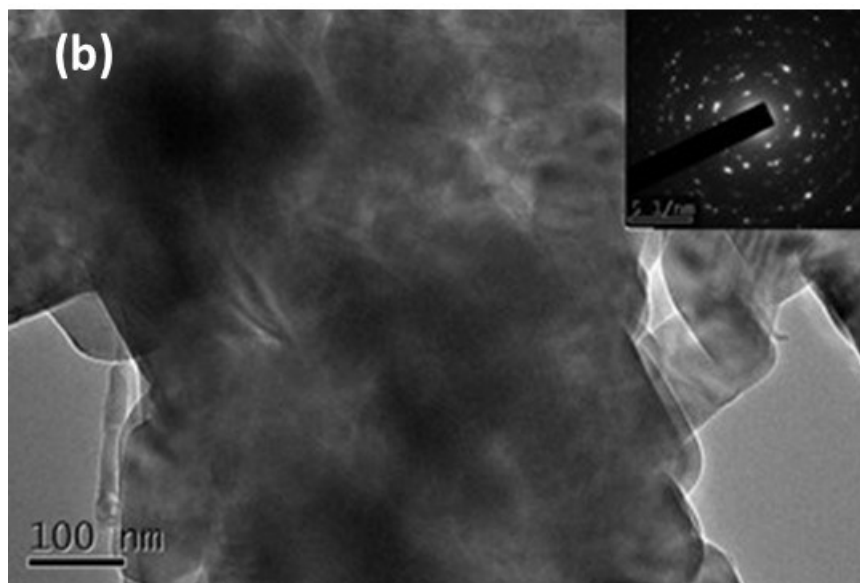
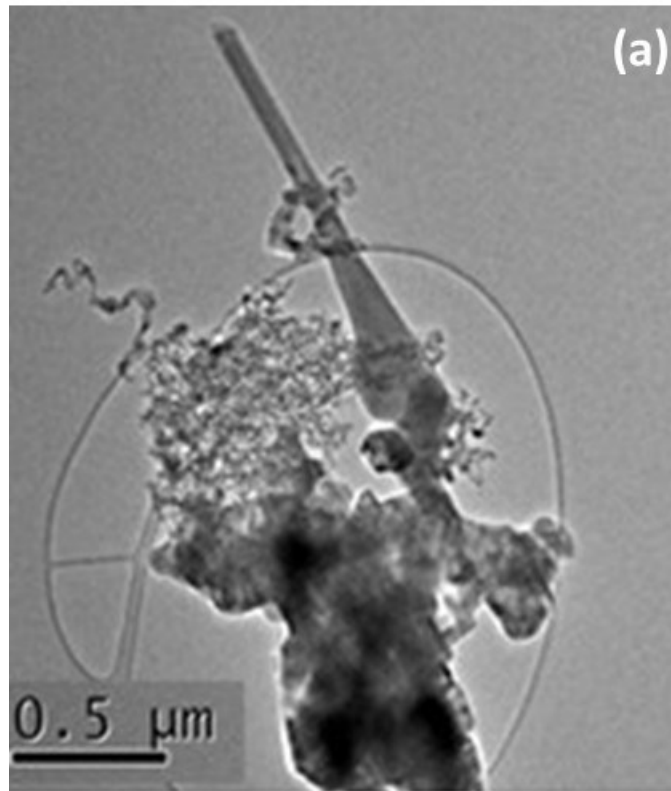


Figura 5.49 Imagens MET das partículas mais densas, (a) cristais facetados e (b) seu respectivo padrão de difração.

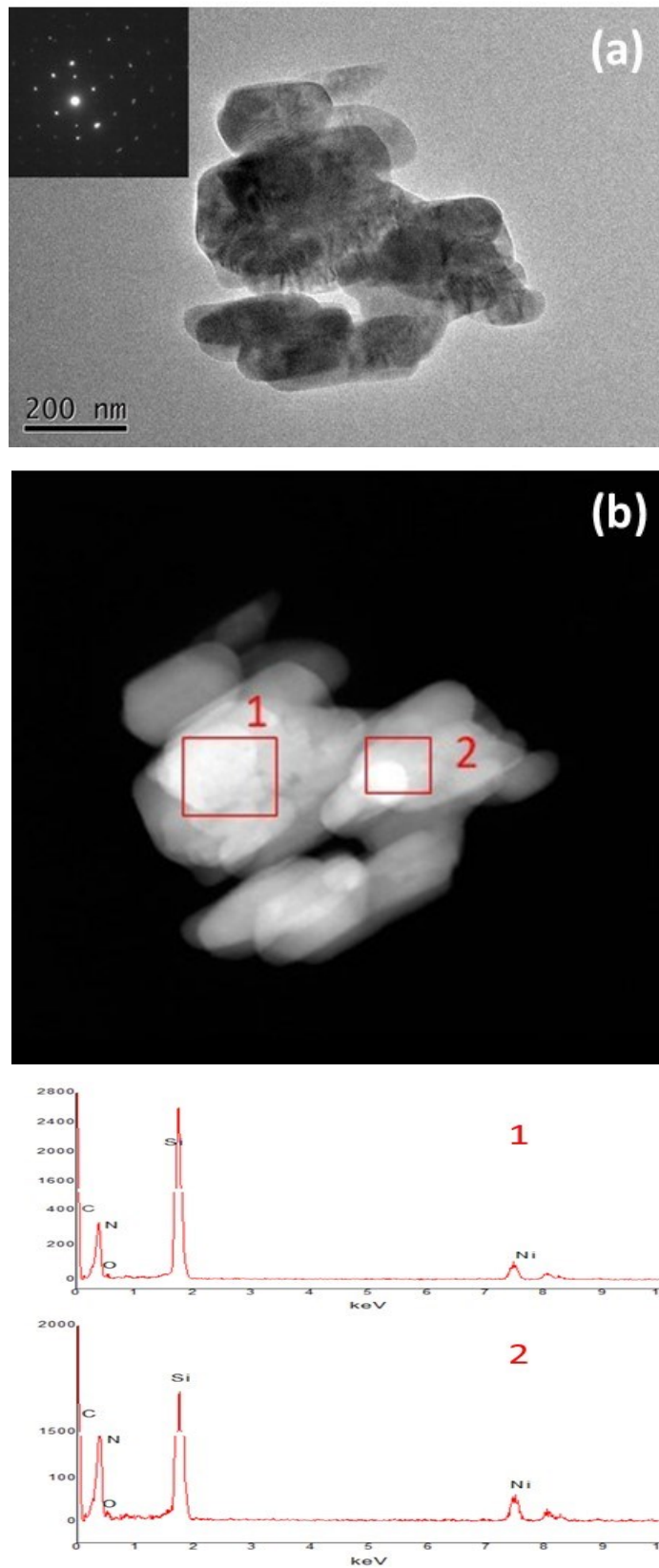


Figura 5.50 Análise EDS dos cristais densos.

A análise EDS (Figura 5.50b) e mapeamento elementar (Figura 5.51) destes cristais indica teor de oxigênio baixo (Figura 5.51d). Bem puderam ter uma composição similar ou próxima aos bastões cristalinos.

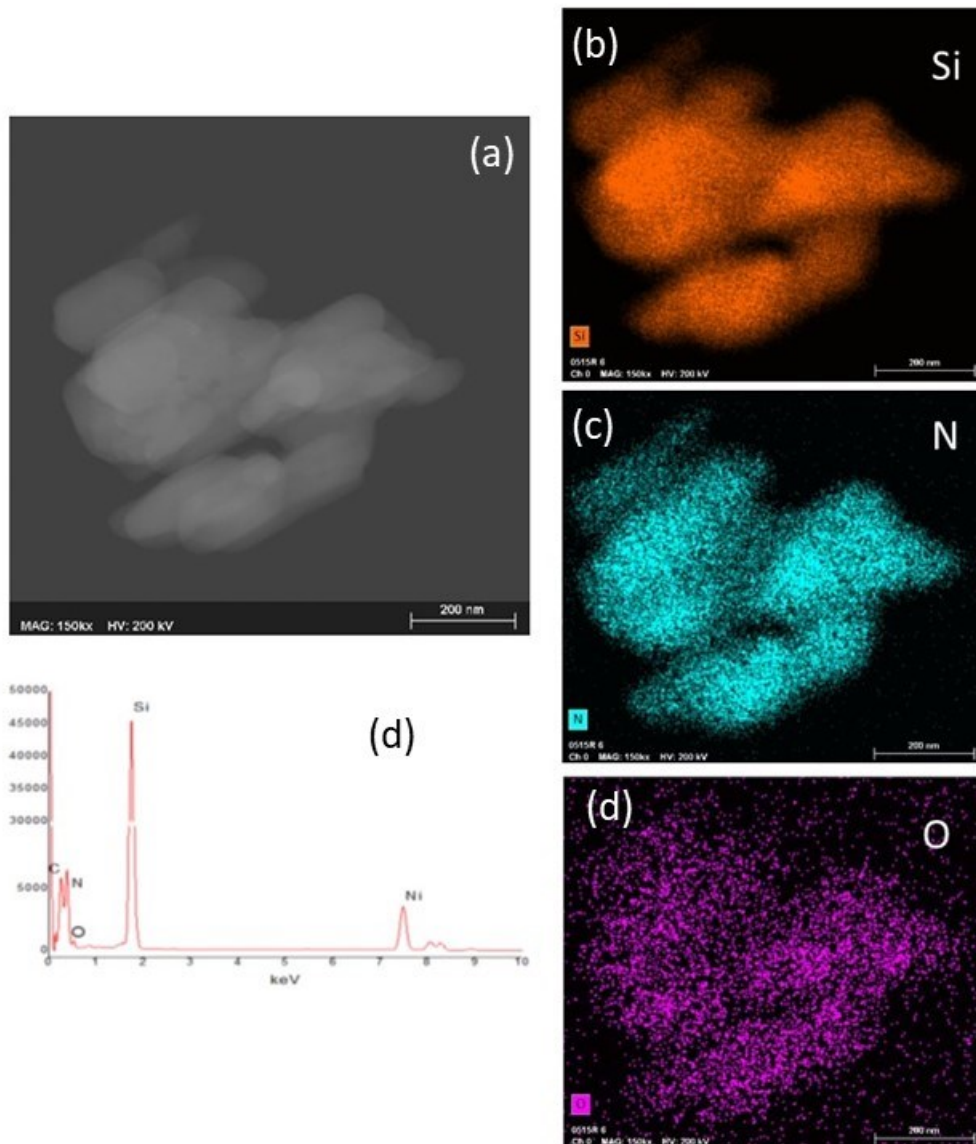


Figura 5.51 Mapeamento elementar dos cristais densos: (a) região analisada, (b) mapeamento de silício, (c) mapeamento de nitrogênio, (c) mapeamento de oxigênio, (d) análise EDS.

Aglomerado das fitas cristalinas também estão presentes nesta amostra (Figuras 5.52 a,b). A análise EDS da porção marcada na Figura 5.52b indica que seu teor de oxigênio é maior que aquele nas partículas mais densas (Figura 5.53).

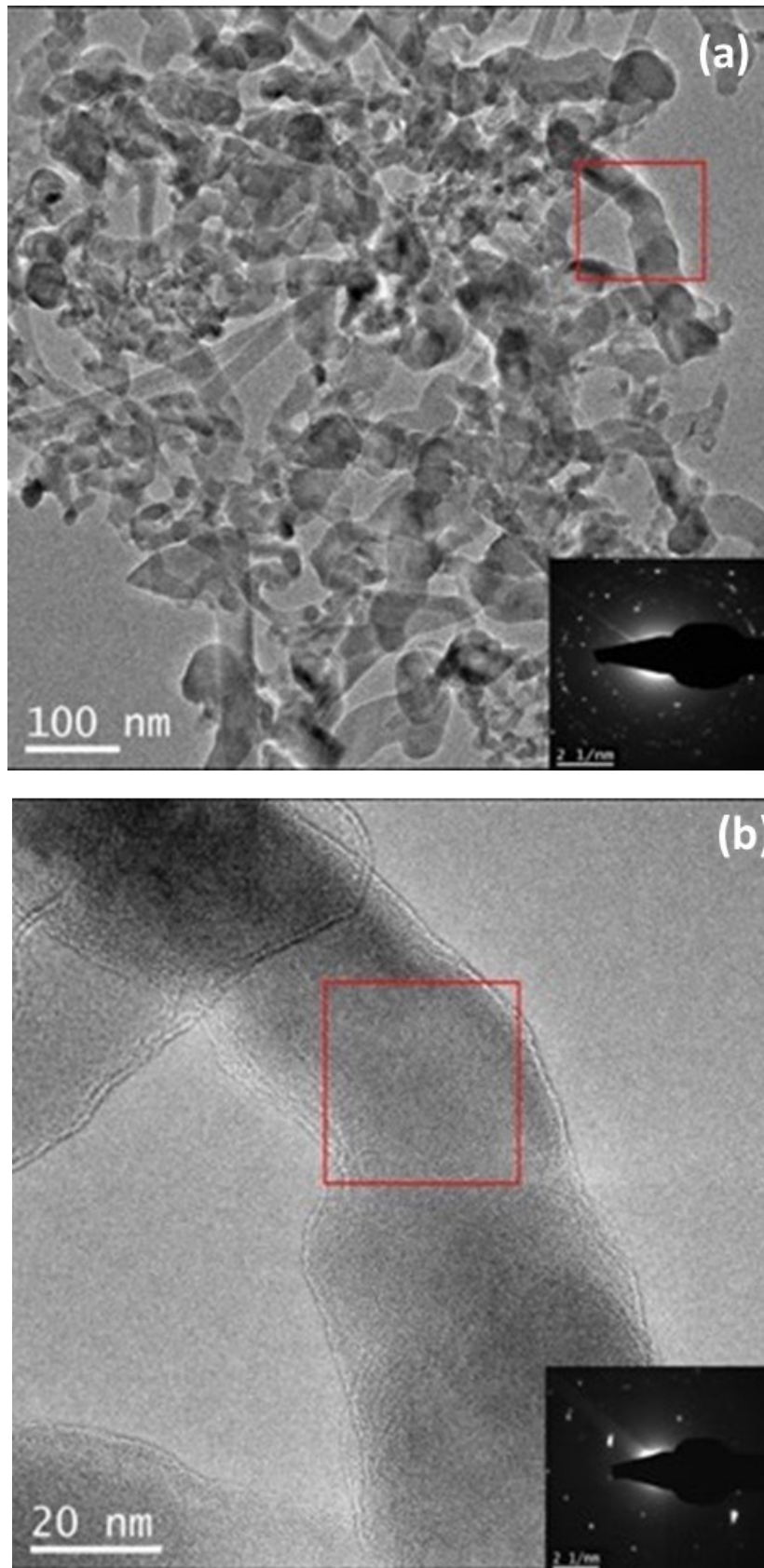


Figura 5.52 Imagens MET: (a) aglomerado das fitas policristalinas, (b) padrão de difração da zona marcada em vermelho.

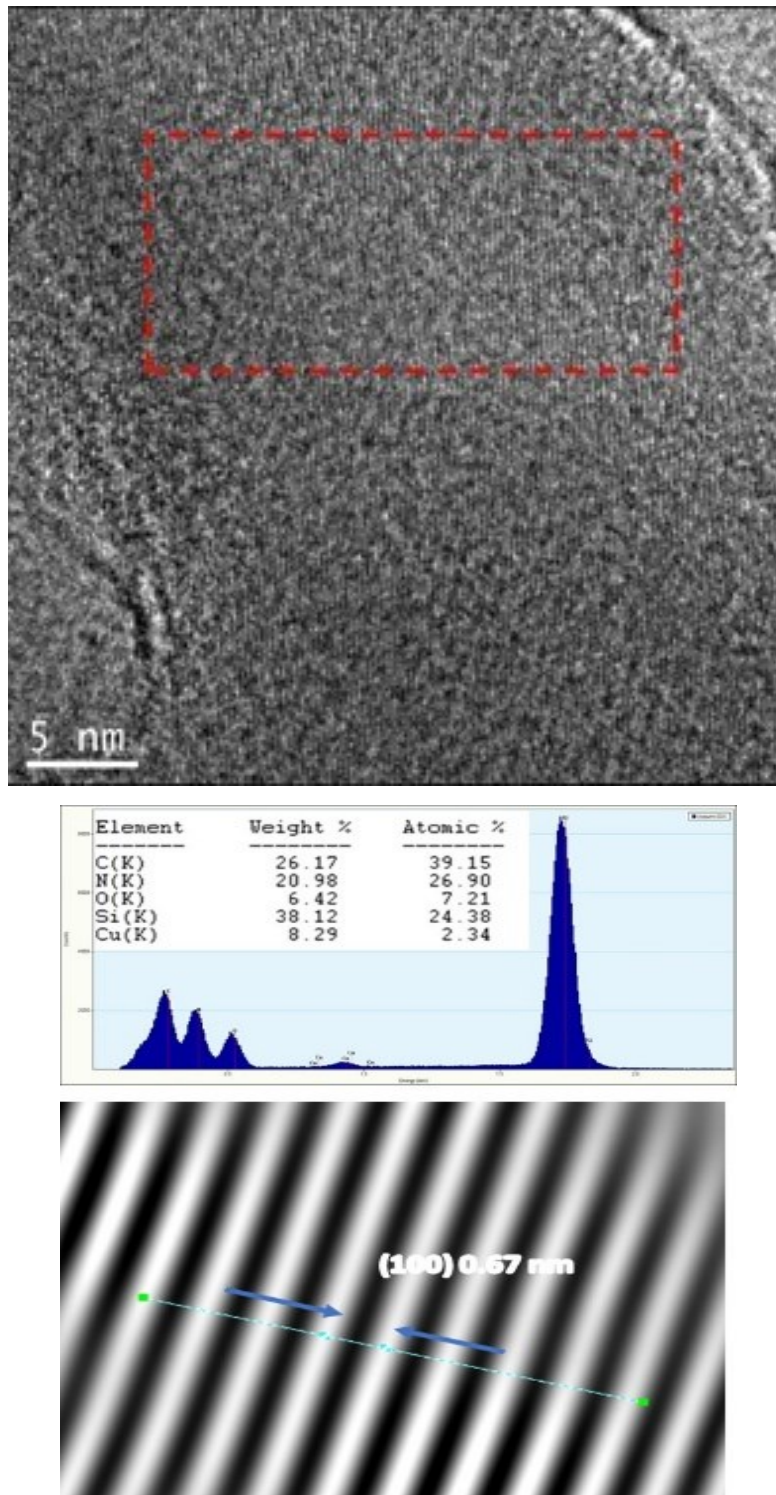


Figura 5.53 Análise EDS e transformada de Fourier para as fitas.

Aplicando transformada de Fourier a diferentes zonas das fitas encontramos que as distâncias interplanares podem bem bater com os planos da

fase α - Si_3N_4 (Figura 5.54 a,b). Mas, sua composição mostrada na análise EDS indica contido de oxigênio e bem pode ser um oxinitreto (Figura 5.55).

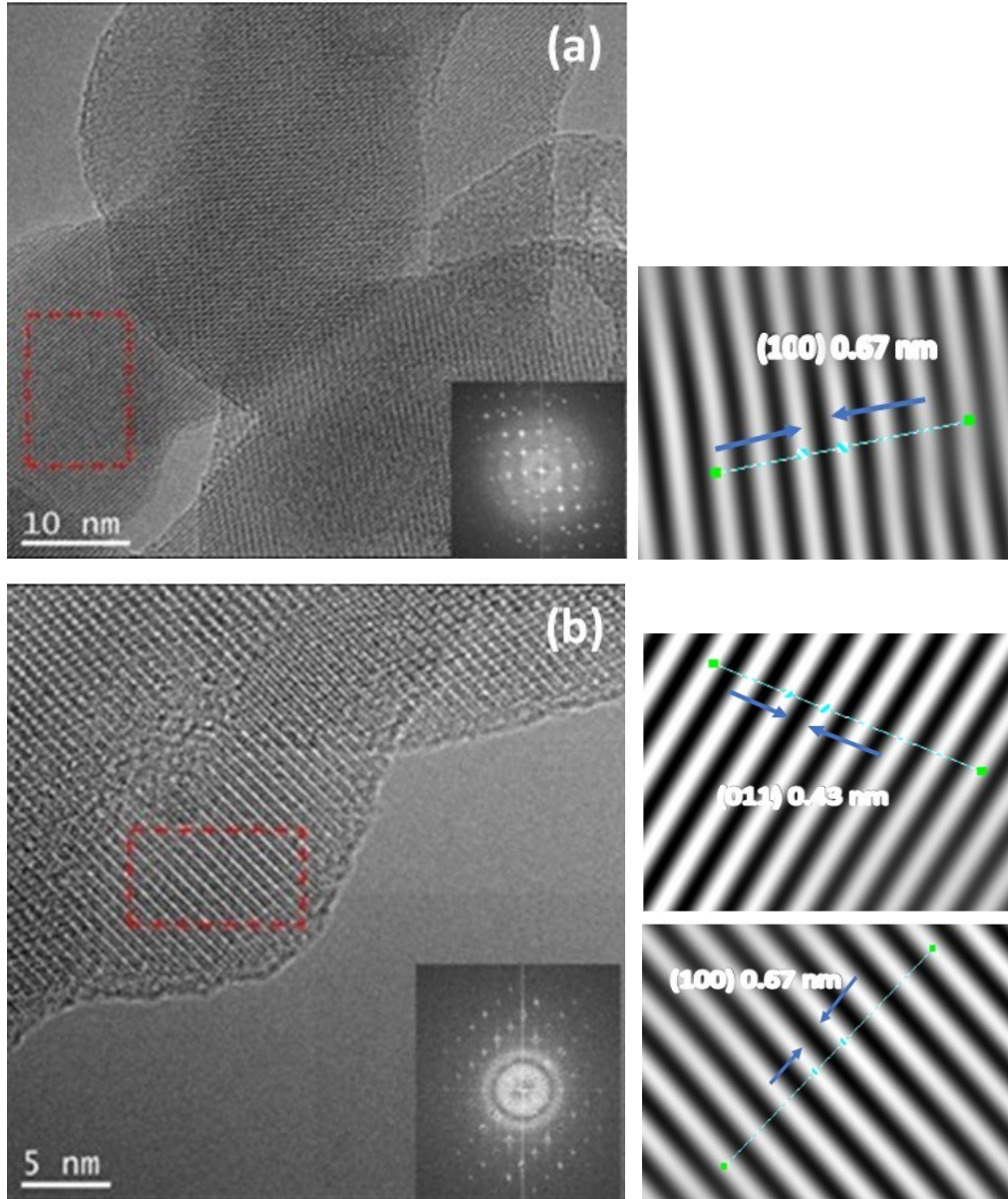


Figura 5.54 Transformada de Fourier aplicado a regiões das fitas, (a) plano (100), (b) planos (100) e (011).

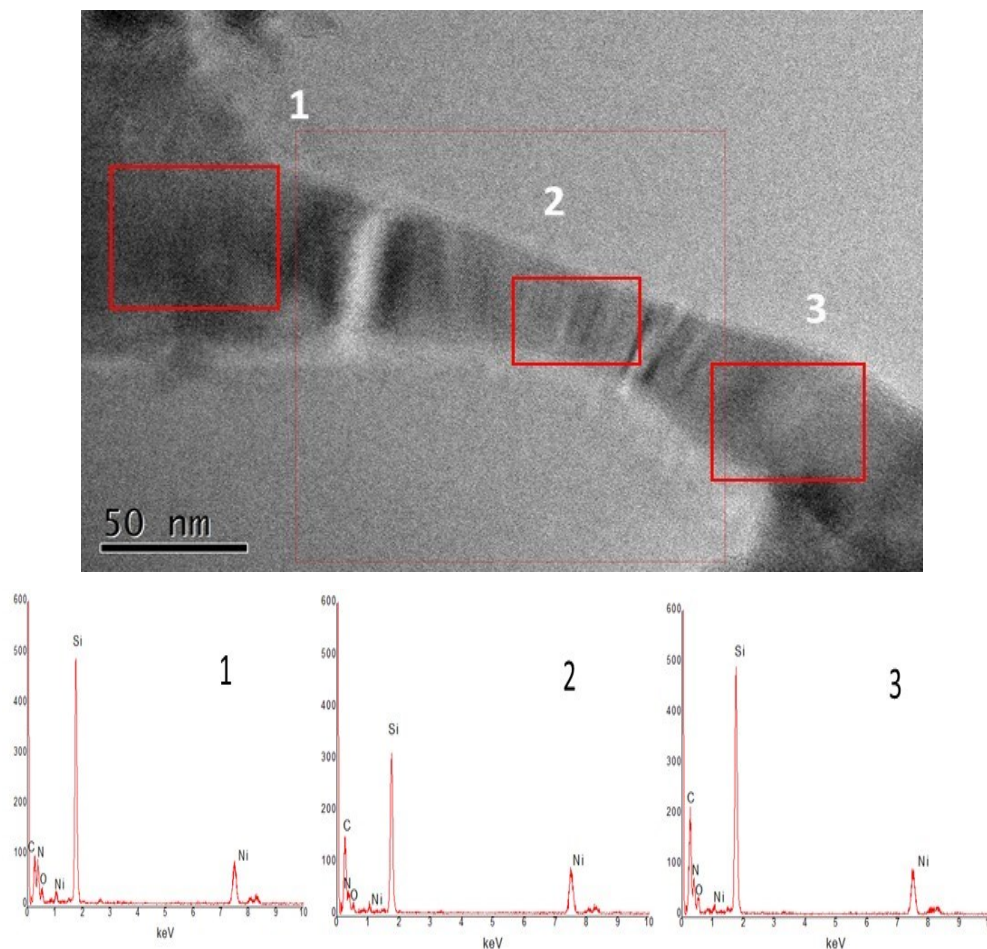


Figura 5.55 Análise EDS da fita de outra região da grade.

As análises detalhadas com a microscopia eletrônica revelaram que os pós amorfos após do tratamento térmico densificaram até formar diversas morfologias e estruturas. As nanopartículas menores se agregaram para formar nanoestruturas unidimensionais de diferentes formatos. Elas podem estar fortemente ligadas umas às outras como resultado do crescimento do pescoço durante a densificação, formando um agregado rígido ou podem ser fracamente ligadas por forças de Van der Waals para formar uns aglomerados.

5.3.3.5.

Análise da área superficial

Os resultados da análise BET são mostrados na seguinte Tabela.

Tabela 5.1 Análise BET das amostras após do tratamento térmico a 1500 °C.

Síntese	Rmolar NH ₃ /SiCl ₄	Área superficial (BET) m ² /g
R1	6,2	21,8
R2	12,9	96,5
R3	27,4	14,8

Os fatores mais relevantes que afetam a área superficial de um sólido são tamanhos, distribuição dos tamanhos, porosidade, e formato das partículas. A partir dos resultados da análise BET, a maior área superficial foi determinada para os pós produzidos pela reação R2. O resultado sugere que nesta síntese o tamanho das partículas foi bem menor que nas outras duas reações, mas o efeito das formas cristalinas das partículas está relacionado com estes resultados. A maior diversidade de morfologias também foi observada nos pós obtidos nesta reação R2. Nanofios amorfos e nanofitas policristalinas de longos comprimentos foram observadas.

O menor valor da área superficial para as partículas da reação R3, pode ser devido a maior quantidade de partículas densas e pela não presença dos nanofios longos e amorfos.

A densidade compactada dos produtos deve aumentar com a taxa de fluxo dos reagentes, com o incremento das razões molares dos reagentes, NH₃/SiCl₄, asseguramos um maior fluxo destes reagentes na reação e, portanto, uma maior saturação com formação de maior quantidade dos núcleos.

O incremento das concentrações dos reagentes produz maior número de partículas que podem reagir na sua superfície com os reagentes adicionais e aumentar de tamanho durante a reação. O tamanho de partícula e sua distribuição de tamanho afetam diretamente a densidade dos produtos.

Dos resultados de difração de raios-X podemos assegurar que a cristalização da fase α -Si₃N₄ foi atingida em 1500 °C com 2 horas de aquecimento. Não foi determinada a composição exata dos cristais, mas pelos resultados qualitativos de EDS podemos dizer que os compostos oxinitreto de

silício e dióxido de silício também são formados. O oxigênio está presente em maior a menor proporção em todas as nanoestruturas observadas. De fato, a fase α -Si₃N₄ contem sempre na sua superfície uma camada protetora de oxinitreto e dióxido de silício.

Conclusões

O reator tubular de fluxo cruzado promove um melhor contato entre as fases gasosas dos reagentes, possibilitando a obtenção de nanopartículas em temperaturas mais baixas. Pós amorfos de nitreto de silício foram sintetizados pela reação em fase vapor a 300 °C.

O alto teor de cloreto de amônio, formado como subproduto, dificulta a determinação do nitreto de silício e os produtos intermediários Si-N-H que se formaram na reação.

O tetracloreto de amônio, precipitado durante a reação de síntese, atua como agente nitretante durante o tratamento térmico. Como fornecedor do nitrogênio promove o rearranjo dos átomos Si e N para formar as estruturas cristalinas.

A pressão atmosférica a fase α -Si₃N₄ é termodinamicamente instável em relação à oxidação, mas é protegido da oxidação excessiva, pela formação de uma fina camada de Si₂N₂O. Dependendo da temperatura e a disponibilidade de oxigênio no ambiente, o Si₂N₂O oxidará até formar SiO₂.

A formação do Si₃N₄ a partir do tratamento térmico do pó amorfo aumenta com a razão molar NH₃/SiCl₄ durante a síntese. Os resultados de DRX e as análises de MET mostram maior conteúdo da fase α -Si₃N₄ na síntese R2 com razão molar 12,9, e a presença da fase β -Si₃N₄ é detectada na síntese R3 de maior razão molar 27,4. O dióxido de silício foi detectado nas três sínteses, diminuindo sua porcentagem a maior relação molar dos reagentes.

A razão molar NH₃/SiCl₄ durante a síntese afetou a morfologia e tamanho das partículas do produto. A maior diversidade morfológica foi observada para a razão molar NH₃/SiCl₄ = 12,9. A densificação das partículas aumenta também com a razão molar.

Nanoestruturas com diversos formatos foram detectadas depois do tratamento térmico: bastões, cristais facetados, fitas policristalinas e nanofios amorfos.

A superfície específica das partículas foi maior para o produto da síntese com a razão molar de $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4 = 12,9$ ($96,5 \text{ m}^2/\text{g}$). Esta amostra apresenta maior diversidade morfológica. A presença de nanofios e fitas menos densas e de longos comprimentos parece aumentar a superfície específica do pó.

6.1. Recomendações para trabalhos futuros

Trabalhos que podem vir a completar o presente estudo:

- Desenvolver um estudo fluidodinâmico que permita determinar em detalhe a influência do reator de fluxo cruzado na eficiência das reações gasosas. As condições de operação adequadas podem melhorar a eficiência na obtenção de nanopartículas.

- Simular com ferramentas de fluidodinâmica computacional (CFD) as ótimas condições de operação para a nova configuração do reator de fluxo cruzado.

- Determinar as condições de operação que permitam o controle das morfologias das nanopartículas obtidas no tratamento térmico.

- Avaliar outras condições de operação nas sínteses de nitreto de silício, como temperatura, tempo espacial e gás nitretante.

- Utilizar métodos de caracterização que permitam determinar o teor de nitrogênio, oxigênio e silício nos pós produto da síntese. Se recomenda microscopia por feixe de íons focalizados.

Referências bibliográficas

ANDREWS, P.; RILEY, F. L. Silicon Nitride Oxidation / Re-oxidation. **Journal of the European Ceramic Society**, Leeds, UK, v. 7, n. October 1990, p. 125–132, 1991.

B. WACHTMAN, J.; A. HABER, R. **Ceramic Films and Coatings**. New Jersey, U.S.A., Noyes Publications, 1992. 466p.

ÇALIŞKAN, F.; KOCAMAN, E. Synthesis of Si₃N₄ Powder by Carbothermic reduction in Nitrogen, **International Journal of Innovate Research in Science, Engineering and Technology**, Sakarya, turkey, v. 2, n. 3, p. 57–62, 2016.

CAVALCANTE DI LELLO, B. **Síntese e Nitreto de Alumínio a partir da fase vapor**. 1998. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1998.

CHING, W. Y.; OUYANG, L.; GALE, J. D. Full ab initio geometry optimization of all known crystalline phases of Si₃N₄. **Physical Review**, London, UK, v. 61, n. 13, p. 8696–8700, 2000.

CHOY, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, Ondon, UK, v. 48, p. 57–170, 2003.

GRIECO, M. J.; WORTHING, F. L.; SCHWARTZ, B. Silicon Nitride Thin Films from SiCl₄ Plus NH₃: Preparation and Properties. **Journal Electrochemical Society**. New Jersey, v. 115, n. 5, p. 525–531, 1968.

HAHN, H. Gas phase synthesis of nanocrystalline materials. **NanoStructured Materials**, Darmstadt, Germany, v. 9, n. 97, p. 3–12, 1997.

HIERRA, E. J.; SALAZAR, J. A. **Silicon Nitride**. New York: Nova Science Publishers INC., 2012. 164 p.

JANIGA, J.; SIN, K. P.; FIGUSCH, V. Synthesis of Silicon Nitride Powder by Gas-phase Reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, Bratislava, v. 8, p. 153–160, 1991.

JANU, M.; JAGLARZ, J.; KYZIO, K. Formation of Si_xN_y(H) and C:N:H layers by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition method. **Thin Solid Films**, Western Australia, v. 600, p. 162–168, 2016.

JEHANATHAN, N.; SAUNDERS, M.; DELL, J. Crystallization of silicon nitride thin films synthesized by plasma-enhanced chemical vapour deposition. **Scripta Materialia**, Western Australia, v. 57, p. 739–742, 2007.

K. T. JACOB, R. VERMA, R. M. M. Nitride synthesis using ammonia and hydrazine—a thermodynamic panorama. **Journal of Materials Science**, Bangalore, India, v. 37, p. 4465–4472, 2002.

KARAKUS, N.; KURT, A. O.; DURAN, C. Sintering behaviour of silicon nitride powders produced by carbothermal reduction and nitridation. **Advanced Powder Technology**, Gebze-Kocaeli, turkey, v. 24, p. 697–702, 2013.

KITAYAMA, M. et al. Modeling and simulation of grain growth in Si₃N₄-II. The alpha-beta transformation, Nagoya, Japan, **Acta material**, v. 46, n. 18, p. 6551-6557, 1998.

KOCH, W.; FRIEDLANDER, S. K. The effect of particle coalescence on the surface area of a coagulating aerosol. **Journal of Colloid And Interface Science**, Los Angeles, california, v. 140, n. 2, p. 419–427, 1990.

KRAMER, M. Relations between crystal structure and growth morphology of beta-Si₃N₄. **Journal of Crystal Growth**, Stuttgart, Germany, v. 140, p. 157–166, 1994.

KROKE, E.; SCHWARZ, M. Novel group 14 nitrides. **Coordination Chemistry Reviews**, Konstanz, Germany, v. 248, p. 493–532, 2004.

KRSTIC, Z.; KRSTIC, V. D. Silicon nitride: The engineering material of the future. **Journal of Materials Science**, Kingston, Canada, v. 47, n. 2, p. 535–552, 2012.

KURT, A. O. Synthesizing high alpha-phase Si₃N₄ powders containing sintering additives. **Ceramics International**, Sakarya, Turkey, v. 35, p. 2381–2385, 2009.

LEHTINEN, K. E. J.; ZACHARIAH, M. R. Energy accumulation in nanoparticle collision and coalescence processes. **Journal of Aerosol Science**, Minneapolis, USA, v. 33, n. 2, p. 357–368, 2002.

LIAO, W.; LIN, C.; LEE, S. Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature. **Applied Physics Letters**, Taiwan, v. 65, n. 17, p. 2229–2231, 1994.

LICKO, T.; FIGUSCH, V.; PÚCHYOVÁ, J. Synthesis of Silicon Nitride by Carbothermal Reduction and Nitriding of Silica: Control of Kinetics and

- Morphology. **Journal of the European Ceramic Society**, Bratislava, Czechoslovakia, v. 9, p. 219–230, 1992.
- MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; HAGE JR, E. Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CD-CNT) à cristalização de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, SP, p. 15–20, 1992.
- MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J. Thermodynamics, kinetics and process control of nitriding. **Surface Engineering**, v. 13, n. 6, p. 483–497, 1997.
- NAKASO, K. et al. Evaluation of the change in the morphology of gold nanoparticles during sintering. **Journal of Aerosol Science**, Japan, v. 33, p. 1061–1074, 2002.
- NISHIYAMA, N. et al. Transparent polycrystalline cubic silicon nitride. **Nature Publishing Group**, Japan, p. 1–8, 2017.
- OMIDI, Z.; BAKHSHI, S. R.; GHASEMI, A. Evaluation of processing parameters effects on the formation of Si₃N₄ wires synthesized by means of ball milling and nitridation route. **Advanced Powder Technology**, Shahr, Iran, v. 25, n. 6, p. 1667–1671, 2014.
- PAVARAJARN, V.; PRECHARYUTASIN, R.; PRASERTHDAM, P. Synthesis of silicon nitride fibers by the carbothermal reduction and nitridation of rice husk ash. **Journal of the American Ceramic Society**, Bangkok, Thailand, v. 93, n. 4, p. 973–979, 2010.
- PAWELEC, A. et al. Preparation of silicon nitride powder from silica and ammonia. **Ceramics International**, v. 28, p. 495–501, 2002.
- PIERSON, H. O. **Handbook of chemical vapor deposition**. second ed. New York: William Andrew Publishing, LLC., 1992. 498 p.
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. second ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 875 p.
- RAMESH, K. T. **Nanomaterials**. Mechanics and Mechanisms. Baltimore: Springer, 2009. 316 p.
- RIEDEL, R. **Handbook of Ceramic Hard Materials**. Darmstadt: Wiley-VCh, 2000. 1020 p.
- RILEY, F. L. Silicon Nitride and Related Materials. **Journal of the American Ceramic Society**, Leeds, UK, v. 83, n. 2, p. 245–265, 2000.
- SAJGALIK, P. Alpha/beta-Phase Transformation of Si₃N₄ without Sintering Additives. **Journal of the European Ceramic Society**, Bratislava, v. 8, p. 21–

27, 1991.

SANGSTER, R. C. **Formation of Silicon Nitride**. Templeton: Trans Tech Publications, 2005. 945 p.

SCHMELZER, J. W. P. **Nucleation Theory and Applications**. Germany: Wiley-Vch, 2005, 455 p.

SCHWARZ, B. M. et al. Spinel-Si₃N₄: Multi-Anvil Press Synthesis and Structural Refinement. **Advanced Materials**, Darmstadt, Germany, v. 12, n. 12, p. 883–887, 2000.

SINGHAL, S. C. Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide. **Ceramurgia International**, Pennsylvania, v. 2, p. 123–130, 1976.

SWAIN, B. S. et al. Morphology and structural change in ammonia annealed core shell silicon nanowires. **Journal of Physical Chemistry C**, Republic of Korea, v. 115, n. 34, p. 16745–16752, 2011.

SWIHART, M. T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, Buffalo, USA, v. 8, p. 127–133, 2003.

TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering**, Hong Kong, v. 45, n. 1–2, p. 1–88, 2004.

VARGAS GRILLO, A. **Estudo do Sistema Reacional TiCl₄ (g) - NH₃ (g) em Reator de Fluxo Cruzado em Baixas Temperaturas: Efeito das Variáveis de Processo e a Caracterização dos Produtos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos químicos e Metalúrgicos)-Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

VONGPAYABAL, P.; KIMURA, S. Kinetics of SiO₂ vapor ammonolysis for nano-sized silicon nitride powder synthesis. **Powder Technology**, Oregon, USA, v. 156, p. 73–82, 2005.

WANG, C.-M. et al. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects. **Journal of Materials Science**, Leeds, UK, v. 31, p. 5281–5298, 1996.

WANG, F. et al. Synthesis and characterization of Si₃N₄ thin nanobelts via direct nitridation of Si powders. **Physica E**. China, v. 41, n. 1, p. 120–123, 2008.

WANG, F. et al. Effect of reaction time in direct nitridation of Si powders. **Micro & Nano Letters**, China, v. 7, n. 1, p. 49, 2012.

YAN, F. et al. Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles Preparing by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis of SiCl₄. **Industrial &**

Engineering Chemistry Research, Beijing, China, v. 53, p. 11884–11890, 2014.

YI, K. et al. The Effects of Deposition Variables on Deposition Rate in the Chemical Vapour Deposition of Silicon Nitride. **Thin Solid Films**, South Korea, v. 155, p. 87–95, 1987.

YU, G. et al. Synthesis of α -Silicon Nitride Powder from a Polymeric Precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, Middlesex, UK, v. 15, p. 581–590, 1995.

ZERR, A. et al. Synthesis of cubic silicon nitride. **Nature**, New Jersey, USA, v. 400, p. 829–832, 1999.

ZIEGENBALG, G. et al. Gas-phase synthesis of amorphous silicon nitride — reaction paths and powder characteristics. **Journal of Materials Science**, Krefeld, Germany, v. 34, n. 9, p. 2199–2206, 1999.

ZIEGENBALG, G. et al. Synthesis of α -silicon nitride powder by gas-phase ammonolysis of CH_3SiCl_3 . **Journal of the European Ceramic Society**, Germany, v. 21, p. 947–958, 2001.

ZIEGLER, G.; WOTTING, G. Review Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. **Journal of Materials Science**, FRG, v. 22, p. 3041–3086, 1987.