

Apêndice - 5

Interpolação matemática dos resultados

Através da interpolação multi-linear foi possível prever resultados a partir da construção de uma função, utilizando os dados existentes e obtidos experimentalmente.

Através dos resultados experimentais e das variáveis utilizadas no processo, determinou-se uma função resultado, com a forma geral:

$$f = a + b_1 \bar{T} + b_2 \bar{T}^2 + c_1 \bar{t} + c_2 \bar{t}^2 + d_1 \bar{C} + d_2 \bar{C}^2 + e \bar{C} \bar{T}$$

Utilizando as variáveis do estudo, os valores de \bar{T} , \bar{C} e \bar{t} são descritos por:

$$\bar{T} = \frac{T - 600}{1100 - 600}, \text{ onde } T \text{ é a temperatura considerada no experimento e}$$

600 e 1100 correspondem aos valores mínimo e máximo de temperatura.

$$\bar{C} = \frac{C - 1}{4 - 1}, \text{ onde } C \text{ é a relação molar } C / \text{Ga}_2\text{O}_3 \text{ considerada no experimento e}$$

1 e 4 correspondem aos valores mínimo e máximo de $C / \text{Ga}_2\text{O}_3$ no sistema.

$$\bar{t} = \frac{t - 15}{75 - 15}, \text{ onde } t \text{ é o tempo reacional considerado e } 15 \text{ e } 75 \text{ correspondem ao}$$

mínimo e máximo de tempo experimentais.

A determinação dos valores dos coeficientes (coef.) a , b_1 , b_2 , c_1 , c_2 , d_1 , d_2 e e foi realizada através de operações com matrizes dos resultados (R) e matrizes

representando os índices (índ.) $\bar{T}, \bar{T}^2, \bar{C}, \bar{C}^2, \bar{t}, \bar{t}^2$. Essas operações são descritas pelas seguintes equações:

$$(5.1) \quad M (\text{índ.}) \times M (\text{coef.}) = M (\text{Resultados})$$

$$(5.2) \quad M (\text{índ.})^{\text{Transp.}} \times M (\text{índ.}) \times M (\text{coef.}) = M (\text{índ.})^{\text{Transp.}} \times M (\text{R})$$

$$(5.3) \quad M (\text{coef.}) = [M (\text{índ.})^{\text{Transp.}} \times M (\text{índ.})]^{-1} \times M (\text{índ.})^{\text{Transp.}} \times M (\text{R})$$

Onde,

M (ind.) = matriz dos índices ($\bar{T}, \bar{T}^2, \bar{C}, \bar{C}^2, \bar{t}, \bar{t}^2$)

M (coef.) = matriz dos coeficientes

M (R) = matriz dos resultados

Abaixo estão descritas as variáveis utilizadas nas operações:

1) Matriz das variáveis experimentais (M1)

Temperatura (Celsius)	Tempo de reação (minutos)	C/Ga ₂ O ₃
600	15	1
1000	15	1
1100	15	1
600	45	1
1000	45	1
1100	45	1
600	60	1
1000	60	1
1100	60	1
600	15	3
1000	15	3
1100	15	3
600	45	3
1000	45	3
1100	45	3
600	60	3
1000	60	3
1100	60	3
600	15	4
1000	15	4
1100	15	4
600	45	4
1000	45	4
1100	45	4
600	60	4
1000	60	4
1100	60	4
1000	30	3
1000	75	3
1100	30	3
1000	30	4
1000	75	4
1100	30	4

As células grifadas representam variáveis empregadas no procedimento experimental. As demais, representam as condições interpoladas.

2) Matriz dos índices (M2).

Considerando apenas as variáveis empregadas no procedimento experimental, construiu-se uma matriz para os índices $\bar{T}, \bar{T}^2, \bar{t}, \bar{t}^2, \bar{C}, \bar{C}^2, \bar{C} \times \bar{T}$. A primeira coluna representa o valor considerado para o termo independente (Ind).

Ind.	\bar{T}	\bar{T}^2	\bar{t}	\bar{t}^2	\bar{C}	\bar{C}^2	$\bar{C} \times \bar{T}$
1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,00	0,80	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,00	0,00	0,00	0,50	0,25	0,00	0,00	0,00
1,00	0,80	0,64	0,50	0,25	0,00	0,00	0,00
1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	0,44	0,00
1,00	0,80	0,64	0,00	0,00	0,67	0,44	0,53
1,00	0,00	0,00	0,50	0,25	0,67	0,44	0,00
1,00	0,80	0,64	0,50	0,25	0,67	0,44	0,53
1,00	1,00	1,00	0,50	0,25	0,67	0,44	0,67
1,00	0,80	0,64	0,75	0,56	0,67	0,44	0,53
1,00	1,00	1,00	0,75	0,56	0,67	0,44	0,67
1,00	0,80	0,64	0,50	0,25	1,00	1,00	0,80
1,00	1,00	1,00	0,50	0,25	1,00	1,00	1,00
1,00	0,80	0,64	0,75	0,56	1,00	1,00	0,80
1,00	1,00	1,00	0,75	0,56	1,00	1,00	1,00
1,00	0,80	0,64	0,25	0,06	0,67	0,44	0,53
1,00	0,80	0,64	1,00	1,00	0,67	0,44	0,53
1,00	1,00	1,00	0,25	0,06	0,67	0,44	0,67
1,00	0,80	0,64	0,25	0,06	1,00	1,00	0,80
1,00	0,80	0,64	1,00	1,00	1,00	1,00	0,80
1,00	1,00	1,00	0,25	0,06	1,00	1,00	1,00

3) Matriz índice transposta (M3).

A transposição da matriz índice (M2) gera a matriz abaixo (M3):

1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	1,0	0,8	1,0	0,8	1,0	0,8	1,0	0,8	0,8	1,0	0,8	0,8	1,0
0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	1,0	0,6	1,0	0,6	1,0	0,6	1,0	0,6	0,6	1,0	0,6	0,6	1,0
0,0	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	0,5	0,5	0,8	0,8	0,3	1,0	0,3	0,3	1,0	0,3
0,0	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6	0,3	0,3	0,6	0,6	0,1	1,0	0,1	0,1	1,0	0,1
0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0	1,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	1,0	1,0	1,0	1,0	0,4	0,4	0,4	1,0	1,0	1,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,5	0,7	0,5	0,7	0,8	1,0	0,8	1,0	0,5	0,5	0,7	0,8	0,8	1,0

4) Multiplicação de M3 x M2. Obtenção da matriz M4.

Esta operação resulta no cálculo do termo $M(\text{índ.})^{\text{Transp}} \times M(\text{índ.})$, descrito na equação 5.2.

21	15	13	10	6	14	11	11
15	13	12	7	5	11	9	10
13	12	11	7	4	10	8	9
10	7	7	6	5	7	6	6
6	5	4	5	4	5	4	4
14	11	10	7	5	11	10	9
11	9	8	6	4	10	9	8
11	10	9	6	4	9	8	8

5) Matriz inversa de M4. Obtenção da matriz M5.

Esta operação resulta no cálculo do termo $[M(\text{índ.})^{\text{Transp}} \times M(\text{índ.})]^{-1}$, descrito na equação 5.3.

0,6	-0,6	0,0	-0,7	0,6	-0,7	-0,1	1,0
-0,6	8,3	-9	1,2	-1,7	0,3	-0,7	0,7
0,0	-9	11	-1,6	2,1	0	2,3	-3,9
-0,7	1,2	-1,6	5,4	-5	0,1	-0,2	-0,1
0,6	-1,7	2,1	-5	5,5	-0,2	0,4	-0,2
-0,7	0,3	0	0,1	-0,2	4,4	-3	-0,7
-0,1	-0,7	2,3	-0,2	0,4	-3	5,6	-3
1,0	0,7	-3,9	-0,1	-0,2	-0,7	-3	6,1

6) Matrizes dos resultados experimentais - M6(R1), M6(R2), M6(R3), M6(R4).

As matrizes a seguir representam os resultados obtidos experimentalmente, de acordo com o ordenamento de variáveis mostrado em M1 (considerando apenas as variáveis testadas experimentalmente).

R1	R2	R3	R4
0	410	0,0	0
0	375	0,0	0
0	408	0,0	0
163	284	0,4	8
0	406	0,0	0
0	364	0,0	0
0	389	0,0	0
187	207	0,5	17
347	117	0,7	53
249	110	0,7	44
409	0	1,0	100
212	170	0,6	25
280	115	0,7	46
246	114	0,7	42
417	0	1,0	100
210	258	0,4	14
264	102	0,7	47
343	146	0,7	46
139	174	0,4	15
263	0	1,0	100
238	130	0,6	37

7) A multiplicação da matriz índice transposta (M3) pelas matrizes M6, geram as matrizes M7 : M7(R1), M7(R2), M7(R3), M7(R4)

R1	R2	R3	R4
3964	4274	10,2	694
3577	2231	9,13	631
3268	1887	8,27	581
2342	1290	6,25	464
1623	694	4,48	352
3132	2099	8,25	579
2685	1633	7,19	507
2839	1340	7,40	526

8) Finalmente, a multiplicação da matriz M5 pelas matrizes M7, fornecem o conjunto de coeficientes para a função dos resultados, de acordo com a equação 5.3. Os resultados abaixo, serão denominados M8 - M8(R1), M8(R2), M8(R3), M8(R4).

R1	R2	R3	R4	Coeficientes
-57,20	451,32	-0,13	-5,99	a
-341,59	156,00	-0,57	-145,15	b₁
566,27	-330,93	1,03	191,53	b₂
234,75	-78,22	0,33	-32,70	c₁
-43,48	-154,16	0,28	103,59	c₂
110,27	-15,47	0,05	-5,85	d₁
-147,65	-20,66	-0,03	14,24	d₂
97,58	-96,01	0,24	4,64	e

A partir destes coeficientes, obtêm-se as funções para os resultados experimentais R1, R2, R3 e R4:

$$(5.4) R1 = -57,20 - 341,59\bar{T} + 566,27\bar{T}^2 + 234,75\bar{t} - 43,48\bar{t}^2 + 110,27\bar{C} - 147,65\bar{C}^2 + 97,58\bar{C}\bar{T}$$

$$(5.5) R2 = 451,32 + 156,00\bar{T} - 330,93\bar{T}^2 - 78,22\bar{t} - 154,16\bar{t}^2 - 15,47\bar{C} + 20,66\bar{C}^2 - 96,01\bar{C}\bar{T}$$

$$(5.6) R3 = -0,13 - 0,57\bar{T} + 1,03\bar{T}^2 + 0,33\bar{t} + 0,28\bar{t}^2 + 0,05\bar{C} - 0,03\bar{C}^2 + 0,24\bar{C}\bar{T}$$

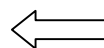
$$(5.7) R4 = -5,99 - 145,15\bar{T} + 191,53\bar{T}^2 - 32,70\bar{t} - 103,59\bar{t}^2 - 5,85\bar{C} + 14,24\bar{C}^2 + 4,64\bar{C}\bar{T}$$

As funções acima foram utilizadas para a interpolação das variáveis não testadas experimentalmente.

Observou-se que a aplicação destas mesmas funções para as variáveis testadas e sua comparação com os resultados experimentais obtidos, mostrou uma correlação acima de 95%.

A tabela a seguir mostra uma correlação entre as funções 5.4, 5.5, 5.6, e 5.7 e os resultados obtidos no procedimento experimental.

95,3 %		R1		97,3 %		R2		96,2 %		R3		94,3 %		R4	
Exp	interp	Exp	interp	Exp	interp	Exp	interp	Exp	interp	Exp	interp	Exp	interp	Exp	interp
0	-57	410	451	0,0	-0,1	0	-6								
0	31,9	375	364	0,0	0,08	0	0								
0	49,3	408	374	0,0	0,11	0	4								
163	138	284	287	0,4	0,31	8	10								
0	-49	406	432	0,0	-0,1	0	-4								
0	91,9	364	294	0,0	0,23	0	5								
0	57,2	389	354	0,0	0,13	0	6								
187	198	207	216	0,5	0,46	17	15								
347	347	117	115	0,7	0,75	53	55								
249	243	110	148	0,7	0,63	44	39								
409	392	0	48	1,0	0,92	100	80								
212	179	170	174	0,6	0,53	25	22								
280	334	115	67	0,7	0,83	46	63								
246	224	114	106	0,7	0,70	42	46								
417	379	0	-1	1,0	1,00	100	87								
210	148	258	264	0,4	0,33	14	4								
264	283	102	61	0,7	0,84	47	76								
343	296	146	164	0,7	0,62	46	44								
139	129	174	222	0,4	0,39	15	11								
263	264	0	19	1,0	0,90	100	83								
238	284	130	115	0,6	0,70	37	52								



Correlações

Legenda:

Resultados experimentais - EXP

Resultados interpolados - Interp

Apêndice - 6**Cálculo das razões molares ótimas C/Ga₂O₃**

Os coeficientes obtidos através da interpolação quadrática, considerando os resultados R1 (intensidade do pico característico da fase GaN):

R1
-57,20
-341,59
566,27
234,75
-43,48
110,27
-147,65
97,58

Resultando na seguinte equação, descrita no **Apêndice 5**:

$$(5.4) R1 = -57,20 - 341,59\bar{T} + 566,27\bar{T}^2 + 234,75\bar{t} - 43,48\bar{t}^2 + 110,27\bar{C} - 147,65\bar{C}^2 + 97,58\bar{C}\bar{T}$$

A medida do ponto ótimo da razão molar C/Ga₂O₃, para um máximo de GaN, de acordo com a variação de temperatura, é descrita pelas diferenciais parciais:

$$(6.1) \frac{\partial R1}{\partial C} = 97,58\bar{T} - 295,3\bar{C} + 110,27 = 0$$

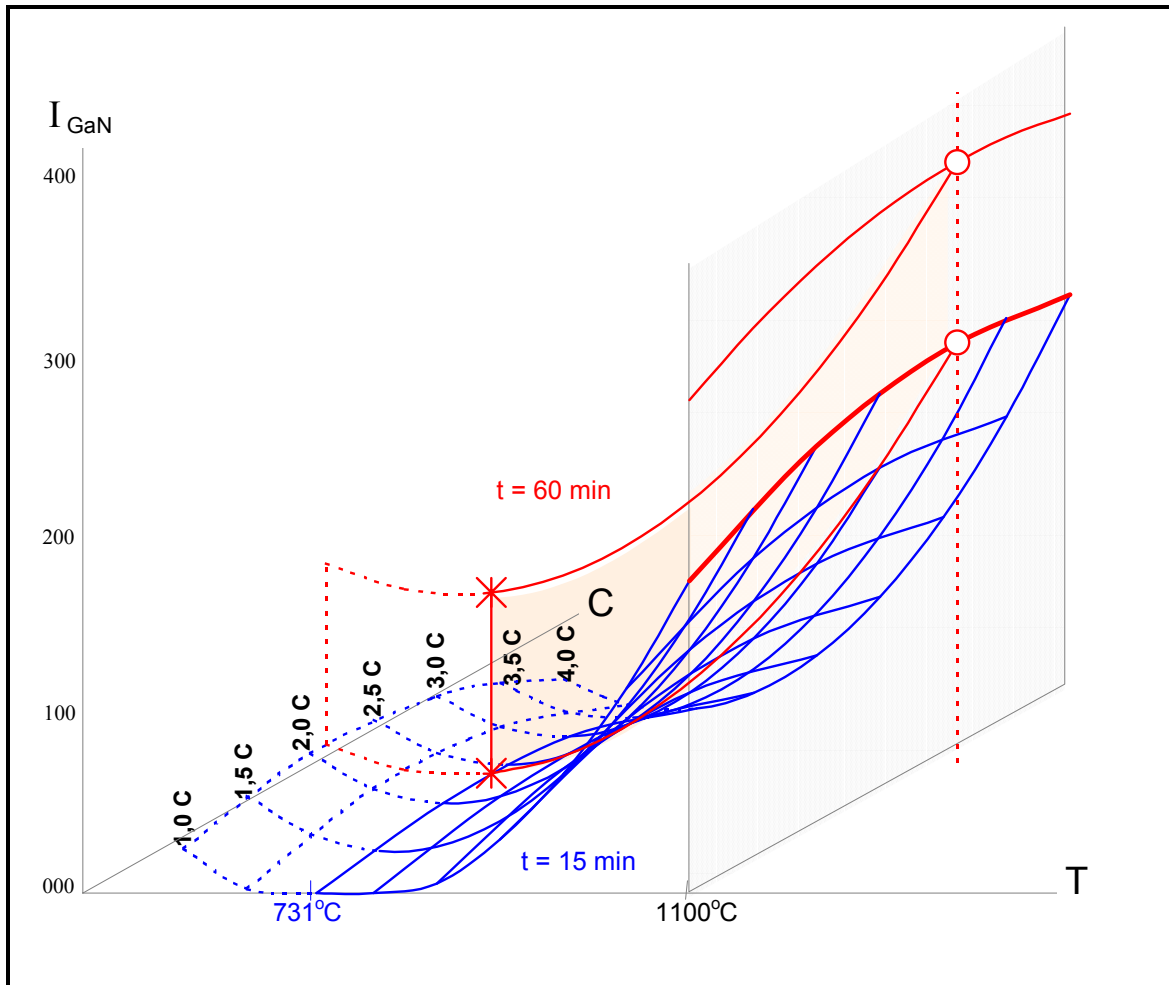
$$(6.2) \frac{\partial R1}{\partial T} = 1132,54\bar{T} + 97,58\bar{C} - 341,59 = 0$$

O resultado para o sistema gerado:

$$\bar{C} = 0,46 = \frac{C-1}{3} \Rightarrow C / Ga_2O_3 = 2,38$$

$$\bar{T} = 0,26 = \frac{T-600}{500} \Rightarrow T = 731^\circ C$$

Esses dois pontos estão indicados no gráfico a seguir e determinam o início da linha contínua.



A diminuição de I_{GaN} , de 62,04 a 25,01 no trecho pontilhado é marginal, pois tem variância 1,5 vezes menor que a variância entre as replicatas!

Por outro lado, o aumento em I_{GaN} , de 25,01 a 335,2 no trecho contínuo é significativo, pois tem variância 47 vezes maior que a variância entre as replicatas!

A partir da temperatura de 731 °C, há um aumento contínuo da intensidade de GaN com o aumento de temperatura. Desconsiderando a diminuição da intensidade GaN (irrelevante estatisticamente), dado pela linha pontilhada, as razões molares ótimas $C/\text{Ga}_2\text{O}_3$ podem ser obtidas, substituindo-se diferentes valores de temperatura na equação 6.2.

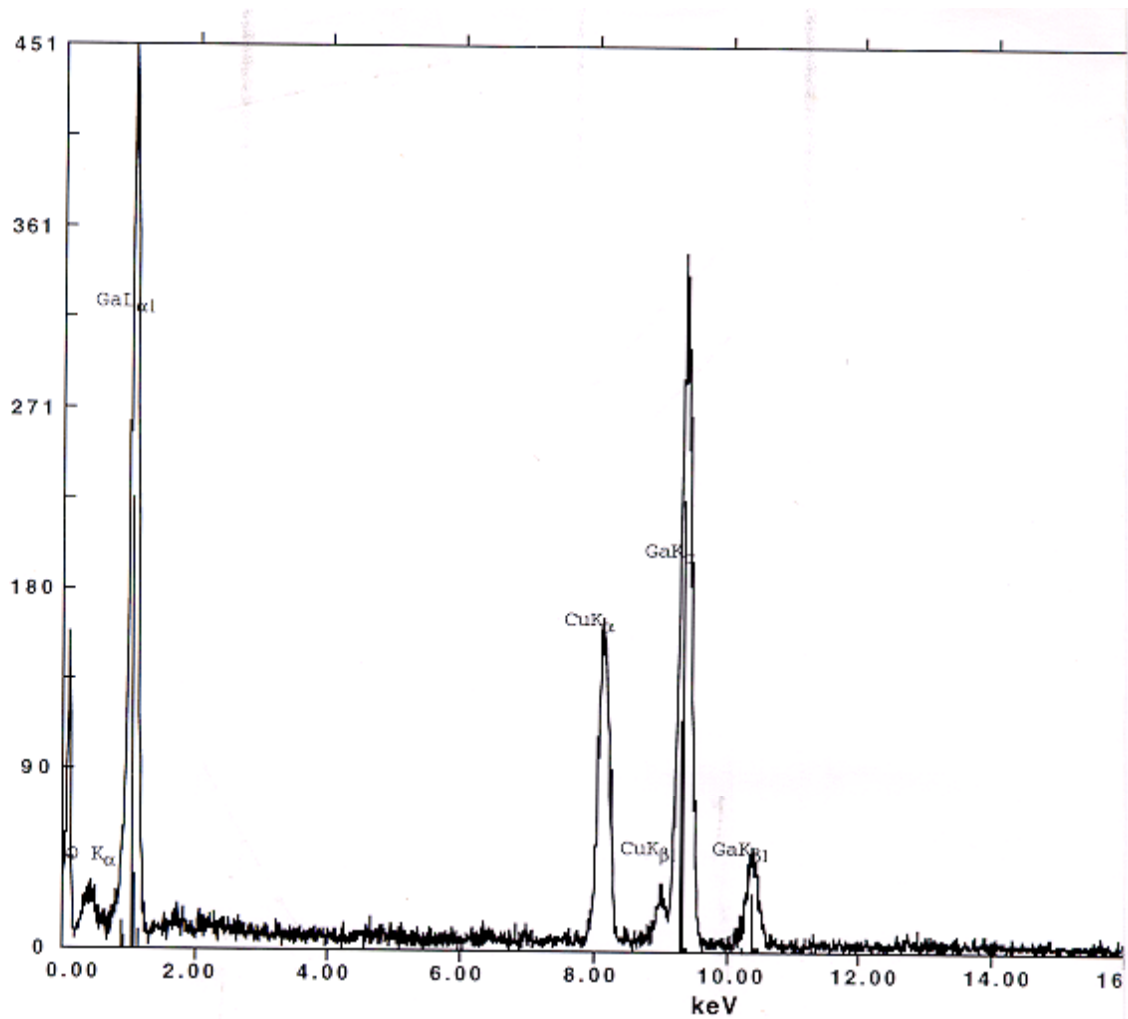
Assim, temos, para diferentes temperaturas:

C/Ga ₂ O ₃	T
2,1	600
2,2	662,5
2,4	725
2,5	787,5
2,6	850
2,7	912,5
2,9	975
3,0	1037,5
3,1	1100

Indicando, que, entre 600 °C e 1100 °C, a razão molar ótima C/Ga₂O₃ varia entre 2,1 e 3,1.

Apêndice - 7

Análise por EDS indicando presença de gálio na região de granulometria mais fragmentada do pó de GaN.

**Galvanized**

Generated.

Analyst: Fatima/Nilton keV: 200.00 Current: 0.00 Live Time: 200.00 eV/Channel= 10.00

Detector Resolution: 170.39 eV Take-off angle= 25.00

Markers for Ga, 31