

6 Resultados e Discussões

Nesta seção serão discutidas as considerações em relação ao tipo de reator utilizado, a análise fatorial dos resultados e as caracterizações dos produtos obtidos através das técnicas experimentais descritas. Todos os pós produzidos foram analisados pela técnica de difração de raios-X (DRX). Através dos difratogramas obtidos foi possível avaliar de maneira semi-quantitativa as fases presentes no produto. Observou-se uma mudança significativa nas quantidades destas fases de acordo com a variação dos parâmetros reacionais em cada procedimento experimental. A técnica de DRX serviu também para avaliar, em um primeiro momento, a viabilidade do processo em estudo.

6.1

Análise do tipo de reator

Inicialmente, foi utilizado um reator horizontal no qual as amostras dos reagentes sólidos (Ga_2O_3 e carbono) foram colocadas em um cadinho na zona de temperatura homogênea do reator. Observou-se que esta configuração de reator apresentava um contato entre os reagentes gasoso (NH_3) e sólidos (Ga_2O_3 e carbono) ineficiente, com formação de GaN somente na superfície das amostras. Baseado nestes resultados, um novo reator foi desenvolvido. Foi utilizado então um reator vertical, dotado de uma placa porosa soldada radialmente em seu interior. O uso desta disposição teve como objetivo maximizar o contato entre as fases reagentes.

A Figura 6.1 mostra as diferenças entre as disposições horizontal e vertical, de acordo com o tipo de reator avaliado nos experimentos.

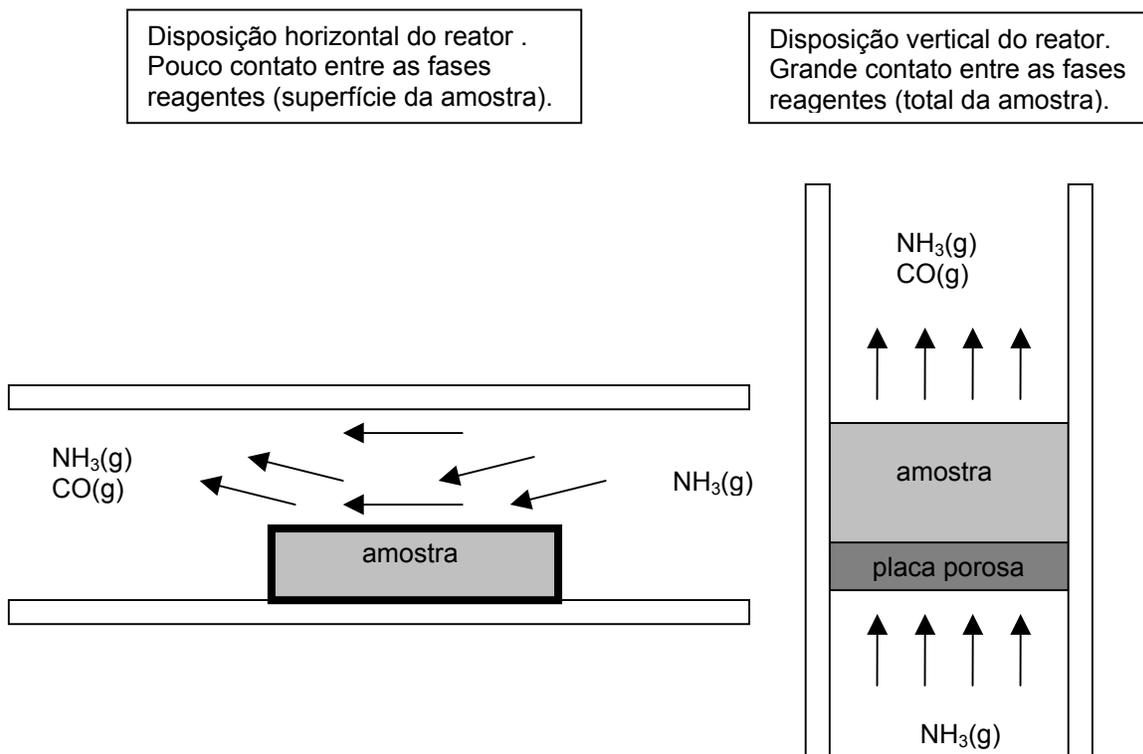


Figura 6.1 - Tipos de reatores avaliados

Na Figura 6.1 pode-se observar que a disposição vertical permite que o reagente gasoso atinja todo o volume da amostra, enquanto que na disposição horizontal, o contato entre as fases reagentes ocorre somente na superfície da amostra contida no cadinho.

A Figura 6.2 mostra o reator de quartzo desenvolvido para o processo e o detalhe da placa porosa interna.

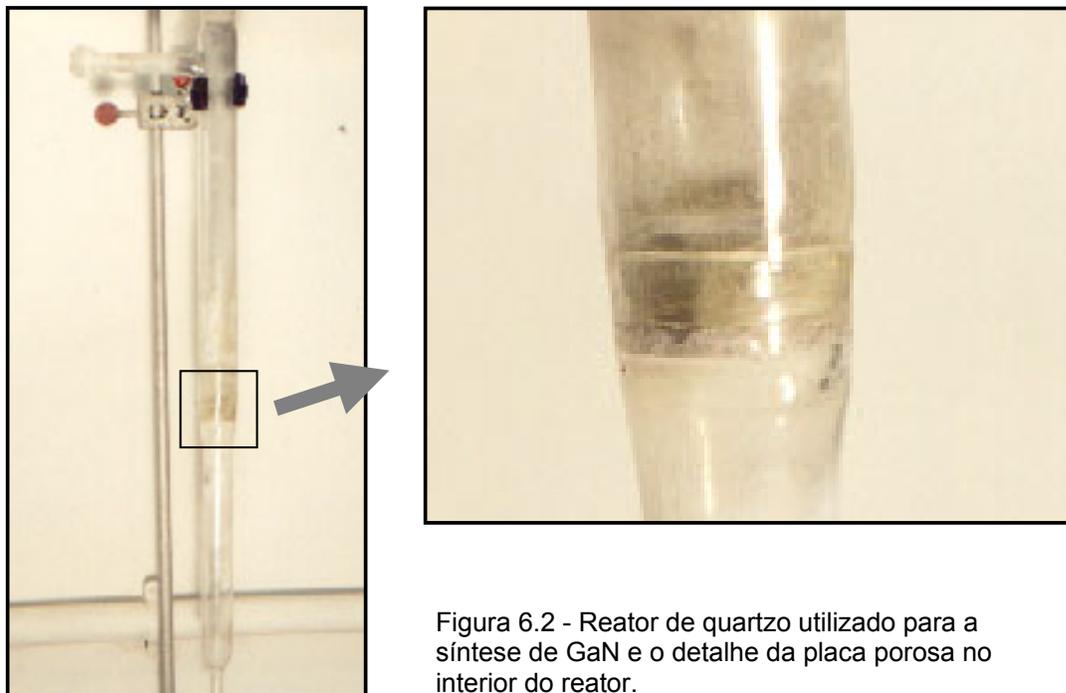


Figura 6.2 - Reator de quartzo utilizado para a síntese de GaN e o detalhe da placa porosa no interior do reator.

6.2

Avaliação preliminar do uso de carbono como agente redutor através da técnica de DRX

Através da técnica de DRX foi possível comparar os produtos obtidos por procedimentos reacionais diferentes. Assim, preliminarmente, avaliou-se a viabilidade do método através da comparação entre os seguintes sistemas :

- 1) nitretação de uma amostra com 0,5 gramas de Ga_2O_3 ;
- 2) nitretação de uma amostra com 0,5 gramas de $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$.

Ambos os experimentos foram executados sob as mesmas condições operacionais com vazão contínua de $\text{NH}_3(\text{g})$ igual a 0,3 L/min durante 2 horas a uma temperatura de 1000°C . Estes experimentos foram reportados em 2002 por Di Lello *et al.*⁹⁴

A análise dos difratogramas dos produtos obtidos a partir destes sistemas reacionais mostrou diferenças significativas nas quantidades de GaN presentes no pó de acordo com o procedimento. O produto obtido a partir do sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NH}_3$ mostra em seu difratograma, indicado na Figura 6.3, a presença maciça de Ga_2O_3

não reagido e de GaN. A Figura 6.4 mostra o difratograma do produto obtido a partir do sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3/3\text{C}/\text{NH}_3$.

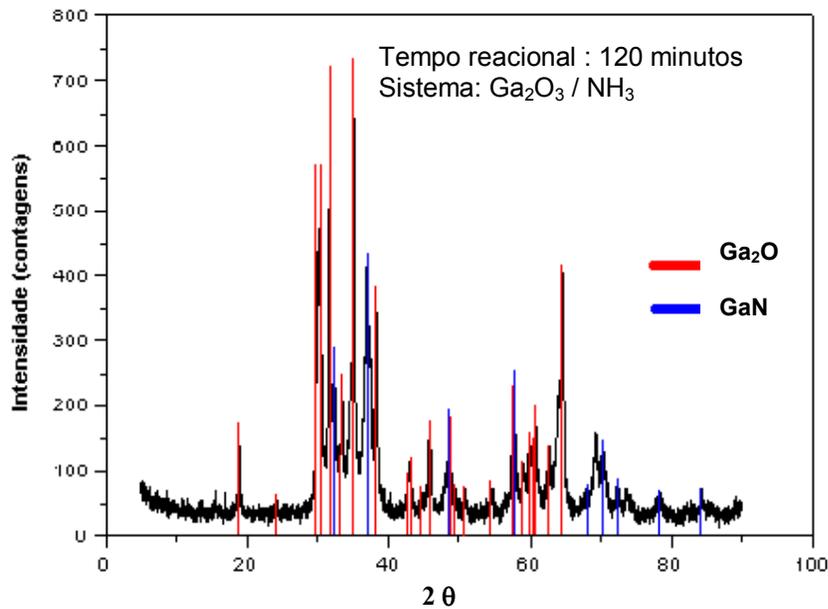


Figura 6.3 – Difratograma do pó produzido a partir $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NH}_3(\text{g})$

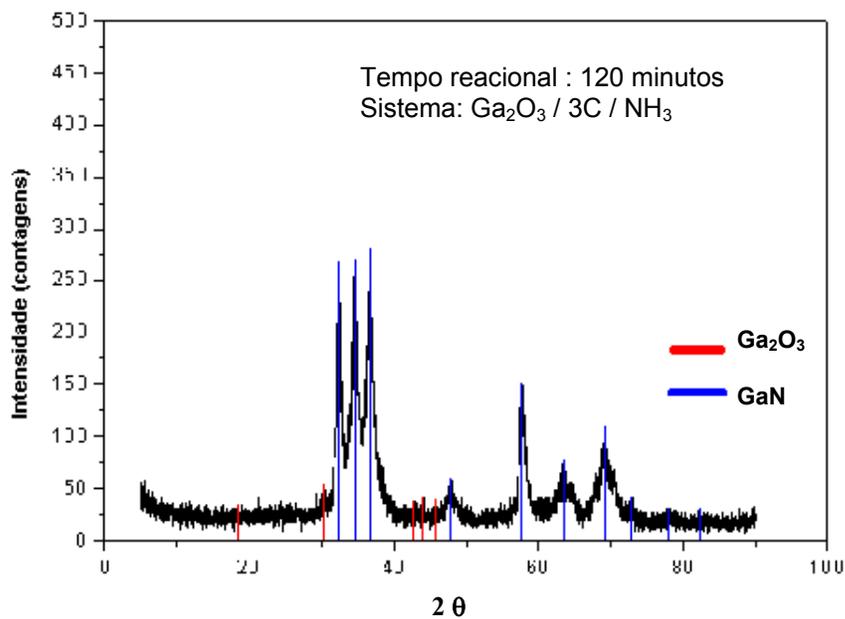


Figura 6.4 – Difratograma do pó obtido a partir de $\text{Ga}_2\text{O}_3/3\text{C}/\text{NH}_3(\text{g})$

No difratograma mostrado na Figura 6.4, observa-se uma presença predominante dos picos de GaN, indicando uma conversão quase total do Ga_2O_3 . A Figura 6.5 mostra os produtos obtidos com e sem a presença de carbono no meio reacional.

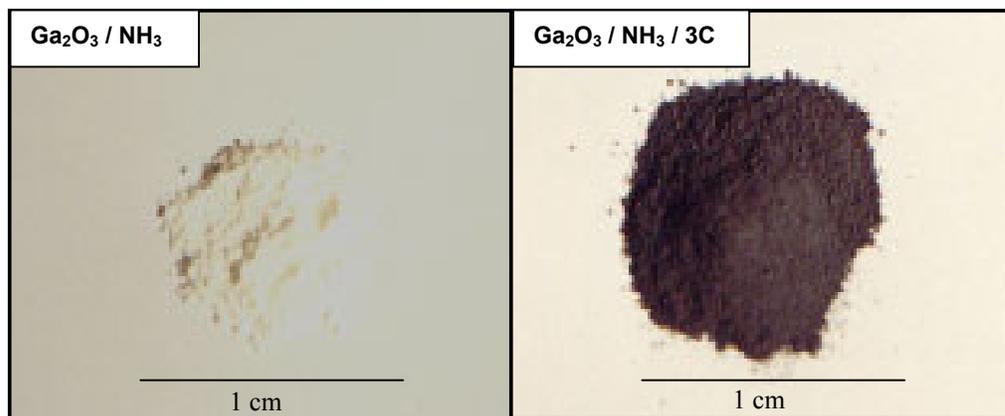


Figura 6.5 - Fotografias dos pós obtidos nos procedimentos preliminares de síntese

As Tabelas 6.1 e 6.2 mostram os dados de DRX para o Ga_2O_3 ⁹³ e GaN ³¹ respectivamente, indicando o ângulo 2θ e as intensidade relativas características destes ângulos. A partir dos resultados de DRX e da análise semi-quantitativa de acordo com a curva de calibração, conforme mencionado na seção 5.6, Capítulo 5 - Procedimentos experimentais, foi possível avaliar a conversão de Ga_2O_3 em GaN. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente para determinar a significância das variáveis temperatura, tempo reacional e razão molar C/ Ga_2O_3 na obtenção de GaN. A seção 6.3 trata da análise estatística destes resultados e discute a influência das variáveis citadas acima.

Tabela 6.1 – Dados de DRX para o Ga₂O₃ - ângulo 2θ e intensidade relativa

2θ (graus)	Intensidade relativa	2θ (graus)	Intensidade relativa
15.712	3	57.629	18
18.922	16	59.144	7
24.238	2	59.929	13
30.120	54	60.574	9
30.393	49	60.971	18
30.488	57	61.328	4
31.719	100	62.728	7
31.719	100	64.142	16
33.487	17	64.456	14
35.208	68	64.727	46
37.280	16	64.727	46
37.425	19	66.231	<1
38.420	38	66.231	<1
42.881	7	66.577	<1
43.074	10	67.501	<1
44.778	4	69.178	4
45.838	20	69.476	8
45.838	20	69.706	7
47.092	<1	70.364	10
48.278	3	70.364	10
48.399	6	70.906	1
48.660	16	72.490	5
49.598	6	73.798	4
49.598	6	74.420	2
50.909	4	74.420	2
52.540	1	76.583	1
54.496	4	78.038	2
54.616	4	78.183	1
56.502	2	78.612	1

Tabela 6.2 – Dados de DRX para o GaN - ângulo 2θ e intensidade relativa

2θ (graus)	Intensidade relativa	2θ (graus)	Intensidade relativa
32.390	56	78,394	3
34.570	45	82,035	2
36.846	100	91,110	7
48.090	19	95,120	3
57.776	31	97,653	8
63.450	27	99,951	5
67.811	4	105,002	6
69.104	22	105,402	5
70.511	12	109,165	1
72.906	3	113,580	4
78.394	3	119,094	8

6.3

Análise estatística dos resultados

Através de uma análise estatística foi possível determinar a significância dos efeitos das variáveis do processo de síntese (tempo de reação, temperatura e razão molar C/Ga₂O₃) em relação à obtenção de GaN. Na validação destes efeitos foi empregado o teste t de Student para um nível de confiança de 95%.

Os resultados experimentais, obtidos através de DRX, foram divididos em 4 grupos: R1, R2, R3 e R4, onde:

R1 = intensidade do pico de DRX relativo ao GaN - (I GaN);

R2 = intensidade do pico de DRX relativo ao Ga₂O₃ - (I Ga₂O₃) ;

R3 = intensidade relativa do pico de GaN - [I GaN / (I GaN + I Ga₂O₃)];

R4 = percentual estimado de GaN na amostra (de acordo com a curva de calibração - vide seção 5.6, capítulo 5 - Procedimentos experimentais).

Dentre o conjunto de resultados, o percentual de GaN estimado (R4) foi considerado o mais importante, pois representa uma avaliação semi-quantitativa da presença do material de interesse (GaN) na amostra. Ainda assim, a análise estatística foi realizada nos demais resultados (R1, R2 e R3), devido a dependência de R4 em relação a estes e também para confirmar, para todos os resultados, as variáveis consideradas significantes para o processo.

Cabe ressaltar que a análise por DRX, tomada como uma única análise química, é de alguma incerteza. No entanto, um conjunto de 21 resultados analíticos com replicatas, estatisticamente consistentes (universo amostral analisados por inferência de média e homocedasticidade), conferem consistência robusta à análise.

Toda a metodologia empregada nesta análise fatorial para os cálculos dos fatores estatístico, efeito (eff), significância (t) e homocedasticidade (F) encontra-se reportada no **Apêndice 4**.

A Tabela 6.3 lista os resultados experimentais, de acordo com os parâmetros utilizados nos procedimentos de síntese.

Tabela 6.3 - Resultados experimentais básicos: R1, R2, R3 e R4.

Exp	A	B	C	R1		R2		R3		R4	
0	600	15	1,00	-	-	399	420	-	-	-	-
1	600	45	1,00	-	-	395	420	-	-	-	-
2	1000	15	1,00	-	-	383	367	-	-	-	-
3	1000	45	1,00	150	175	258	310	0,37	0,36	8,29	7,85
4	600	15	3,00	-	-	418	393	-	-	-	-
5	600	45	3,00	-	-	384	393	-	-	-	-
6	1000	15	3,00	-	-	364	363	-	-	-	-
7	1000	45	3,00	180	194	220	194	0,45	0,50	14,61	19,29
9	1000	30	3,00	180	240	225	290	0,44	0,45	14,12	14,85
10	1000	60	3,00	278	220	97	122	0,74	0,64	51,01	36,31
11	1000	75	3,00	291	236	80	124	0,78	0,66	56,52	38,01
12	1100	30	3,00	321	365	103	189	0,76	0,66	53,61	38,48
13	1100	45	3,00	390	304	70	163	0,85	0,65	68,07	37,37
14	1100	60	3,00	416	401	-	-	1,00	1,00	100,00	100,00
15	1000	30	4,00	156	122	210	137	0,43	0,47	12,60	16,50
16	1000	45	4,00	219	205	156	184	0,58	0,53	28,63	22,09
17	1000	60	4,00	233	258	100	127	0,70	0,67	44,47	40,09
18	1000	75	4,00	285	240	-	-	1,00	1,00	100,00	100,00
19	1100	30	4,00	220	255	133	126	0,62	0,67	33,61	39,97
20	1100	45	4,00	240	310	135	140	0,64	0,69	35,86	41,11
21	1100	60	4,00	465	368	-	-	1,00	1,00	100,00	100,00
	Temperatura em °C	tempo em min	Razão molar C / Ga ₂ O ₃	I _{GaN} rep		I _{Ga₂O₃} rep		I _{GaN} / [I _{GaN} + I _{Ga₂O₃}] rep		% GaN rep	

Os resultados mostrados (R1 a R4) na Tabela 6.3 estão dispostos em duas colunas com a coluna mais à direita de cada resultado representando as replicatas (rep) do procedimento.

Os procedimentos identificados nos experimentos de 0 a 7, representam as primeiras condições testadas para a síntese GaN. O conjunto de variáveis experimentais, inicialmente avaliadas está mostrado na Figura 6. 6.

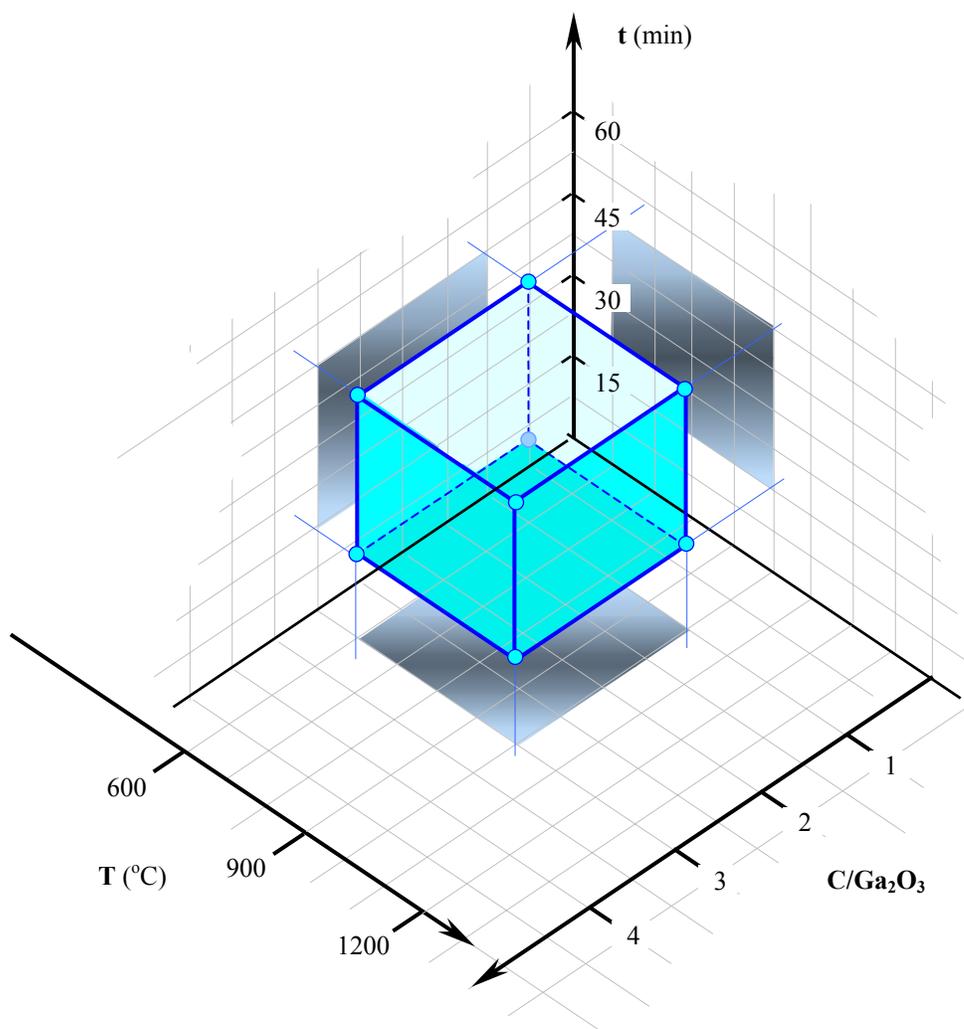


Figura 6.6 - Representação gráfica dos níveis das variáveis nos procedimentos iniciais de síntese de GaN

Estas condições, representadas na Figura 6.6, mostraram-se muito brandas para a produção de GaN. Os resultados obtidos a partir deste conjunto de experimentos (0 a 7) apresentaram variações apenas na intensidade dos picos de Ga₂O₃ (resultados R2). Quantidades significativas da fase GaN, com possibilidade de identificação pela técnica de DRX, foram observadas nas condições experimentais 3 e 7.

Assim, apenas o conjunto de resultados R2 pôde ser analisado estatisticamente, conforme mostrado na Tabela 6.4.

A Tabela 6.4, mostra a análise fatorial para as condições brandas (temperaturas de 600 °C e 1000 °C, tempos experimentais de 15 e 45 minutos e razões molares C/Ga₂O₃ de 1 e 3), levando-se em conta apenas as variações de intensidades dos picos representativos da fase Ga₂O₃ (resultados R2).

Tabela 6.4 - Análise fatorial para os resultados R2 em 600 e 1000 °C; 15 e 45 minutos; C/Ga₂O₃ de 1 e 3

exp.	Trat	Temp a	tempo b	Carb c	R1		R2		R3		R4	
0	()	600	15	1	-	-	399	420	-	-	-	-
2	A	1000			-	-	383	367	-	-	-	-
1	B	600	45		-	-	395	420	-	-	-	-
3	AB	1000			150	175	258	310	0,368	0,361	8,29	7,85
4	C	600	15	3	-	-	418	393	-	-	-	-
6	AC	1000			-	-	364	363	-	-	-	-
5	BC	600	45		-	-	384	393	-	-	-	-
7	ABC	1000			180	194	220	194	0,450	0,500	14,61	19,29

Fator	Efeito	Signific. t _{7, 0,95}	Homog.
A	-95,38	6,8621	2,052 ✓
B	-66,63	4,7936	3,088 ✓
C	-27,88	2,0056	2,911
AB	-57,13	4,1100	4,617 ✓
AC	-16,38	1,1782	2,103
BC	-20,13	1,4480	2,720
ABC	-12,63	0,9083	1,479

t crítico	F crítico
2,3646	6,388
α crítico (C)	β crítico (AB)
91,5%	8,38%

Nesta análise, considerando os resultados R2, as variáveis inferidas como significativas num nível de confiança de 95% são a temperatura (fator A), o tempo (fator B) e a sinergia dessas variáveis (Fator AB). Todos os tratamentos para R2 são homogêneos dentro de uma tolerância de 8,5%. O valor 1 - α_{crítico} refere-se à possibilidade da variável descartada como não significante ser realmente

significante. O $\beta_{\text{crítico}}$ refere-se à probabilidade de heterogeneidade na variância dos resultados analisados.

Após a análise das condições iniciais, foram avaliados os experimentos realizados em condições reacionais mais agressivas. Essas condições tiveram como objetivo alcançar maior conversão da fase GaN no meio reacional.

A Figura 6.7 mostra o conjunto de variáveis experimentais mais agressivas que tiveram seus resultados avaliados estatisticamente.

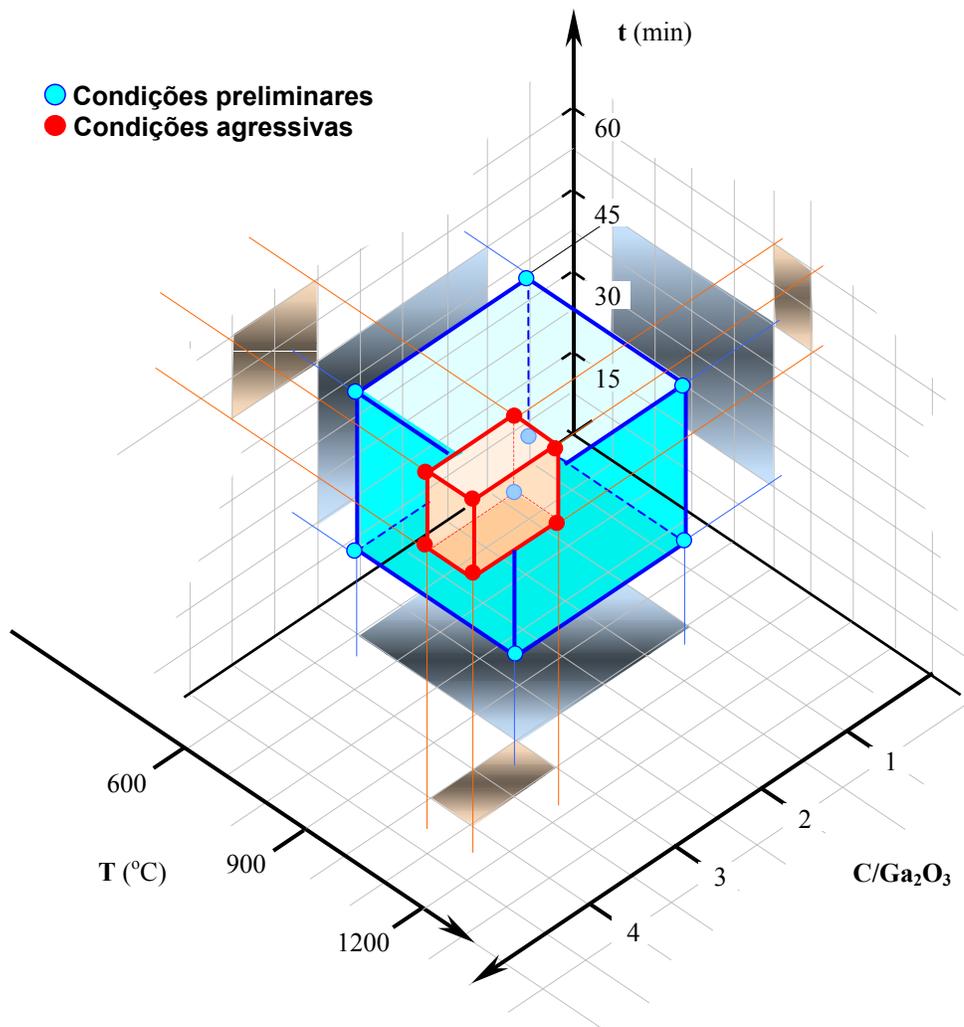


Figura 6.7 - Representação gráfica dos níveis das variáveis nos procedimentos preliminares (condições brandas) e nos procedimentos mais agressivos para síntese de GaN

Nesta figura pode-se comparar os procedimentos preliminares (exp 0 a 7) com as condições agora testadas (10,13,14,16,17,20 e 21).

A Tabela 6.5 mostra a análise fatorial para os resultados R1 e R2 considerando as condições mais agressivas para a síntese de GaN. (temperaturas de 1000 °C e 1100 °C; tempos experimentais de 45 e 60 minutos e razões molares C/Ga₂O₃ de 3 e 4),

Tabela 6.5- Análise fatorial para os resultados R1 e R2 em 1000 °C e 1100 °C; 45 e 60 minutos; razão molar C/Ga₂O₃ de 3 e 4

exp.	Trat (loc)	Temp a	tempo b	Carb c	R1		R2	
7	()	1000	45	3	180	194	220	194
10	A	1100			390	304	70	163
13	B	1000	60		278	220	97	122
14	AB	1100			416	401	0	0
16	C	1000	4		219	205	156	184
20	AC	1100			250	310	110	120
17	BC	1000		60	233	258	100	127
21	ABC	1100			465	368	0	0

R1		Fator	Efeito	Signific.	Homog.
		A	139,63	4,6717	4,709
		B	73,38	2,4551	1,196
		C	-9,38	0,3137	1,237
		AB	25,63	0,8574	1,495
		AC	-20,13	0,6734	1,963
		BC	11,63	0,3890	2,387
		ABC	25,88	0,8658	4,383
				t _{7; 0,95} 2,3646	F _{4;4;0,05} 6,388
				α crítico (a) 58,5%	β crítico (abc) 8,13%

R2		Fator	Efeito	Signific.	Homog.
		A	-92,1	4,5334	3,109
		B	-96,4	4,7425	7,540
		C	-8,63	0,4244	6,169
		AB	-19,38	0,9534	6,920
		AC	7,88	0,3875	7,253
		BC	10,63	0,5228	6,663
		ABC	-9,88	0,4859	6,683
				t crítico 2,3646	F crítico 7,305
				α crítico (b) 62,8%	β crítico (a) 3,79%

A partir da Tabela 6.5, os fatores inferidos como significantes num nível de confiança de 95% são o tempo e a temperatura, considerados os resultados R1 e R2. O conjunto de tratamentos considerados para os resultados R1, podem se apresentar heterogêneos dentro de um intervalo de confiança de 92%, o que corresponde a um β crítico de 8%, de maneira análoga, o conjunto de resultados R2 apresenta um β crítico de 4%.

A análise fatorial foi também realizada sobre o conjunto de resultados R3 (intensidade relativa da fase GaN) e R4 (determinação semi-quantitativa da fase GaN presente no pó) e está mostrada na Tabela 6.6.

De acordo com a análise fatorial para os resultados R3 e R4, observa-se que as variáveis inferidas como significantes num nível de confiança de 95% são tempo e temperatura. Todos os tratamentos, mostrados através dos resultados R3, apresentam um β crítico de 3%. Para o conjunto de resultados R4, foi determinado um β crítico de 1%.

Observou-se que os procedimentos experimentais mais agressivos mostraram-se mais efetivos para a produção de GaN. Estes experimentos geraram um conjunto de resultados mais completos, considerando R1, R2, R3 e R4, ao contrário das condições brandas.

Conforme mencionado, todas as conclusões quanto à significância das variáveis, de acordo com as tabelas 6.5 e 6.6, são obtidas através da comparação do valor do teste t de Student com o seu valor para um nível de confiança de 95% com grau de liberdade (ν) igual a 7, ($t_{7, 0,95}$).

De acordo com o teste t, para as condições experimentais mostradas neste estudo e seus resultados, uma variável só pode ser considerada relevante experimentalmente se o valor da significância desta variável for mais elevado do que o valor tabelado para $t_{7, 0,95}$. Em todas as análises realizadas, calculou-se os valores de $\alpha_{\text{crítico}}$ e $\beta_{\text{crítico}}$, onde:

$\alpha_{\text{crítico}}$ = nível de confiança associado à maior significância descartada (teste t);

$\beta_{\text{crítico}}$ = tolerância associada ao resultado mais heterogêneo, (teste F).

Tabela 6.6- Análise fatorial para os resultados R3 e R4 em 1000 °C e 1100 °C; 45 e 60 minutos; e razão molar C/Ga₂O₃ de 3 e 4.

exp.	Trat (loc)	Temp a	tempo b	Carb c	R3		R4	
7	()	1000	45	3	0,4500	0,5000	14,61	19,29
10	A	1100			0,8478	0,6510	68,07	37,37
13	B	1000	0,7413		0,6433	51,01	36,31	
14	AB	1100	1,0000		1,0000	100,00	100,00	
16	C	1000	45	4	0,5840	0,5270	28,63	22,09
20	AC	1100			0,6857	0,7319	42,37	48,92
17	BC	1000	0,6997		0,6701	44,47	40,09	
21	ABC	1100	1,0000		1,0000	100,00	100,00	

R3		Signific.	Homog.	
Fator	Efeito	t _{7; 0,95}	F _{4;4;0,025}	
A	0,2626	5,8159	2,518	✓
B	0,2221	4,9190	4,448	✓
C	0,0081	0,1799	8,120	
AB	0,0488	1,0801	8,930	
AC	-0,0284	0,6295	3,010	
BC	-0,0118	0,2618	2,809	
ABC	0,0321	0,7114	9,361	
		t crítico	F crítico	
		2,3646	9,604	
		α crítico (a)	β crítico (abc)	
		68,4%	2,61%	

R4		Signific.	Homog.	
Fator	Efeito	t _{7; 0,95}	F _{4;4;0,025}	
A	42,53	6,2769	3,286	✓
B	36,32	5,3601	4,463	✓
C	-0,012	0,0017	11,266	
AB	14,502	2,1403	18,882	
AC	-3,527	0,5205	3,574	
BC	-0,678	0,1001	3,260	
ABC	4,217	0,6223	14,282	
		t crítico	F crítico	
		2,3646	9,604	
		α crítico (b)	β crítico (a)	
		93,0%	0,73%	

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 9816758/CA

A partir dos resultados obtidos experimentalmente através das condições brandas, das condições agressivas e de experimentos complementares (9,

11,12,15,18 e 19) foi possível, através de uma interpolação multi-linear, obter respostas para condições reacionais não avaliadas pelo presente estudo.

Com isso, pôde-se ampliar o conjunto de resultados, com o objetivo de realizar uma análise estatística mais completa. A Figura 6.8 mostra a região ampliada de análise a partir da interpolação multi-linear, incluindo também as condições experimentais preliminares, agressivas e complementares.

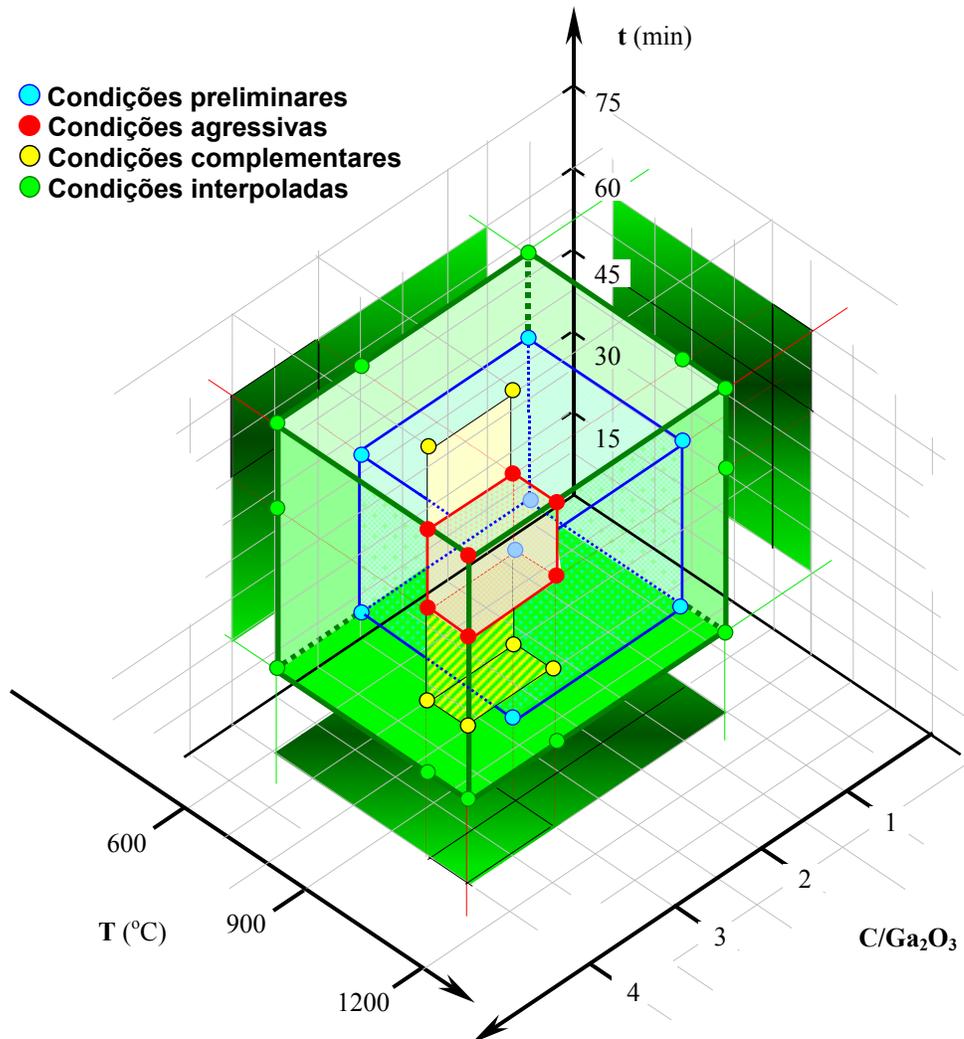


Figura 6.8 - Representação gráfica dos níveis das variáveis interpoladas, preliminares, agressivas e complementares

O algoritmo matricial utilizado na obtenção de resultados interpolados encontra-se descrito no **Apêndice 5**.

A Tabela 6.7 mostra o conjunto completo de resultados, incluindo aqueles interpolados.

Tabela 6.7- Conjunto de resultados incluindo as interpolações multi-lineares.

exp.	Trat.	A	B	C	R1			R2			R3			R4		
							méd			méd			méd			méd
0	()	600	15	1	0	0	0,0	399	420	409,5	0	0	0,0	0	0	0,0
2	a	1000	15	1	0	0	0,0	383	367	375,0	0	0	0,0	0	0	0,0
	A	1100	15	1	interpol		262,1	interpol		277,5	interpol		0,5	interpol		40,4
1	b	600	45	1	0	0	0,0	395	420	407,5	0	0	0,0	0	0	0,0
3	ab	1000	45	1	150	175	162,5	258	310	284,0	0,4	0,4	0,4	8,3	7,8	8,1
	Ab	1100	45	1	interpol		368,6	interpol		199,9	interpol		0,7	interpol		49,9
	B	600	60	1	interpol		189,0	interpol		307,1	interpol		0,4	interpol		27,8
	aB	1000	60	1	interpol		278,1	interpol		220,1	interpol		0,6	interpol		34,2
	AB	1100	60	1	interpol		413,7	interpol		132,1	interpol		0,9	interpol		74,1
4	c	600	15	3	0	0	0,0	418	393	405,5	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
6	ac	1000	15	3	0	0	0,0	364	363	363,5	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Ac	1100	15	3	interpol		335,0	interpol		194,0	interpol		0,6	interpol		45,9
5	bc	600	45	3	0	0	0,0	384	393	388,5	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
7	abc	1000	45	3	180	194	187,0	220	194	207,0	0,5	0,5	0,5	14,6	19,3	16,9
13	Abc	1100	45	3	390	304	347,0	70	163	116,5	0,8	0,7	0,7	68,1	37,4	52,7
	Bc	600	60	3	interpol		196,9	interpol		287,6	interpol		0,4	interpol		30,2
10	aBc	1000	60	3	278	220	249,0	97	122	109,5	0,7	0,6	0,7	51,0	36,3	43,7
14	ABc	1100	60	3	416	401	408,5	0	0	0,0	1	1	1,0	100	100	100,0
	C	600	15	4	interpol		0,0	interpol		416,3	interpol		0,0	interpol		4,0
	aC	1000	15	4	interpol		167,2	interpol		252,5	interpol		0,4	interpol		12,6
	AC	1100	15	4	interpol		322,3	interpol		145,4	interpol		0,7	interpol		53,4
	bC	600	45	4	interpol		106,5	interpol		338,7	interpol		0,3	interpol		11,9
16	abC	1000	45	4	219	205	212,0	156	184	170,0	0,6	0,5	0,6	28,6	22,1	25,4
20	AbC	1100	45	4	250	310	280,0	110	120	115,0	0,7	0,74	0,7	42,4	49	45,7
	BC	600	60	4	interpol		151,6	interpol		270,9	interpol		0,4	interpol		36,1
17	aBC	1000	60	4	233	258	245,5	100	127	113,5	0,7	0,7	0,7	44,5	40,1	42,3
21	ABC	1100	60	4	465	368	416,5	0	0	0,0	1	1	1,0	100	100	100,0
9		1000	30	3	180	240	210,0	225	290	257,5	0,4	0,5	0,4	14,1	14,9	14,5
11		1000	75	3	291	236	263,5	80	124	102,0	1	0,7	0,7	57	38,0	47,3
12		1100	30	3	321	365	343,0	103	189	146,0	0,8	0,7	0,7	53,6	38,5	46,0
15		1000	30	4	156	122	139,0	210	137	173,5	0,4	0,5	0,4	12,6	16,5	14,6
18		1000	75	4	285	240	262,5	0	0	0,0	1	1	1,0	100	100	100,0
19		1100	30	4	220	255	237,5	133	126	129,5	0,6	0,7	0,6	33,6	40,0	36,8

A = Temperatura (°C)	B = Tempo (min.)	C = Razão molar C / Ga ₂ O ₃
----------------------	------------------	--

- Condições preliminares
- Condições agressivas
- Condições complementares
- Condições interpoladas

A utilização dos resultados interpolados permitiu uma análise de variância (ANOVA) estendida para a avaliação da significância a partir um maior conjunto de parâmetros experimentais. A tabela 6.7 mostra que foi possível analisar três níveis de temperatura (600 °C, 1000 °C e 1100 °C); três níveis de tempos experimentais (15, 45 e 60 minutos) e três níveis de razão molar C/Ga₂O₃ (1, 3 e 4).

As interpolações mostraram uma correlação com os resultados obtidos acima de 95%. A Figura 6.9 mostra a correlação entre os resultados obtidos experimentalmente e os resultados obtidos através da interpolação multilinear para R1, R2, R3 e R4.

CORRELAÇÃO Resultados ^{vs} Interpolações

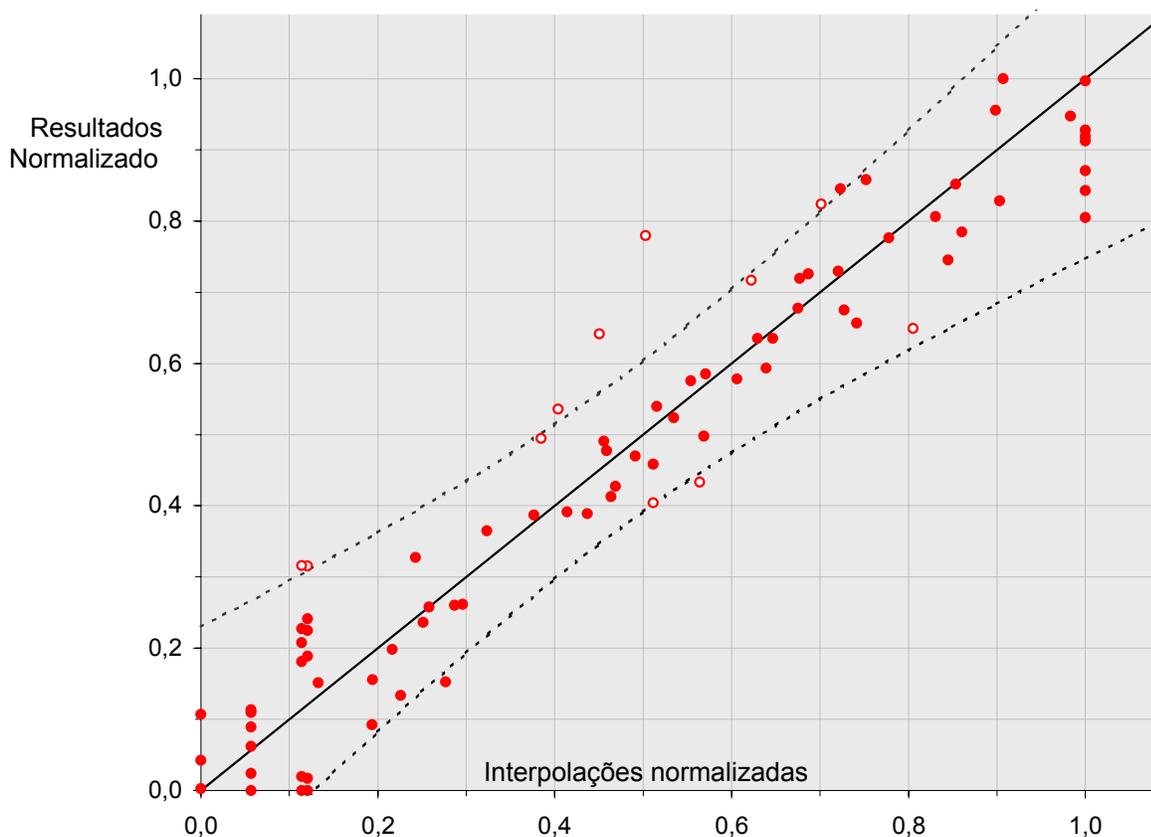


Figura 6.9 - Correlação entre os resultados experimentais e as interpolações

A Tabela 6.8 mostra a análise de significância das variáveis, levando-se em conta a quantidade de GaN (resultados semi-quantitativos) presente no produto, de

acordo com os resultados R4. Conforme ressaltado, esta análise estendida foi realizada de acordo com a metodologia do teste ANOVA⁹⁵.

Tabela 6.8 - Análise fatorial estendida para os resultados R4 - ANOVA

T _{trat}	Temp (A)	tempo (B)	Carb (C)	R4 (% GaN)	Eff	SQ	v	MQR	significante?	prob F
()	600 °C	15min	1	0,000						
a	1000			0,000	25,12	11359	1	324,1	S	100%
A	1100			40,399	5,667	1734,0				
b	600	45		0,000	18,45	6126	1	174,8	S	100,0
ab	1000			8,071	3,69	163,69	1	4,671	S	93,7
Ab	1100			49,944	0,259	2				
B	600	60		27,755	4,1372	924				
aB	1000			34,218	1,196	51,5				
AB	1100			74,140	1,181	151				
c	600	15	3	0,000	5,38	521	1	14,87	S	99,5
ac	1000			0,000	0,85	9	1	0,25	ñ	36,96
Ac	1100			45,918	-0,470	8				
bc	600	45		0,000	1,059	13	1	0,3839	ñ	44,73
abc	1000			16,950		9				
Abc	1100			52,720		28,7				
Bc	600	60		30,182	0,612	13				
aBc	1000			43,661		145				
ABc	1100			100,000		57				
C	600	15	4	4,001	-0,240	3				
aC	1000			12,574	-1,478	79				
AC	1100			53,424	-0,1555	2,6				
bC	600	45		11,946	-1,437	74				
abC	1000			25,360		31				
AbC	1100			45,650		5				
BC	600	60		36,142	-0,1654	2,95				
aBC	1000			42,278		2				
ABC	1100			100,000		3				
						280	8	35	F 0,92;1;8 = 4,017	
<div style="display: flex; gap: 10px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: blue; border: 1px solid black;"></div> Condições preliminares <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: red; border: 1px solid black;"></div> Condições agressivas <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: green; border: 1px solid black;"></div> Condições interpoladas </div>										

Observa-se que a análise de variância para o conjunto de resultados R4 mostra que as variáveis temperatura, tempo, a sinergia temperatura-tempo (com tolerância de 6,3%) e a quantidade molar de carbono são inferidas como significantes. O maior número de variáveis significantes inferidas nesta análise é certamente devido a maior amplitude no intervalo das variáveis consideradas e ao

aumento da população de resultados. Exatamente devido a esta instância que as Tabelas 6.5 e 6.6, de menor população, foram mais pobres em variáveis e devido ao menor número de resultados analisados.

6.4

Discussão dos efeitos das variáveis do processo

A seguir serão discutidas as variáveis inferidas como significantes a partir da análise estatística mostrada.

6.4.1

Efeito da temperatura na obtenção de GaN

A análise estatística mostra que em temperaturas mais elevadas a conversão de Ga_2O_3 em GaN aumenta. Este fato pôde ser observado no diagramas de composição de equilíbrio *versus* temperatura (vide seção 4.2, Capítulo 4 - Considerações teóricas). Nestes diagramas, observa-se que para qualquer composição do sistema reacional, há um aumento na obtenção de GaN em temperaturas mais elevadas. Estes diagramas são levantados a partir da minimização da energia livre de Gibbs de acordo com as condições do sistema.

A análise de cinco sistemas reacionais de nitretação de Ga_2O_3 mostrou crescente redução de ΔG^0 com o aumento de temperatura. Esta análise também indicou que o sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3/3\text{C}/\text{NH}_3$ mostra os valores mais negativos de ΔG^0 , em relação aos outros sistemas, para temperaturas superiores a 1200 °C. Observa-se também que o sistema acima apresenta valores mais negativos de ΔG^0 a partir de 650 °C, quando comparado somente com os sistemas que não utilizam o gálio metálico como agente redutor (vide seção 4.3, Capítulo 4 - Considerações teóricas).

Desta forma, a maior obtenção de GaN em temperaturas mais elevadas, está de acordo com a redução de energia livre de Gibbs padrão observada nestas temperaturas e obviamente com os diagramas de composição de equilíbrio *versus* temperatura levantados.

6.4.2

Efeito do tempo reacional na obtenção de GaN

Os resultados experimentais mostram um aumento da presença de GaN em tempos experimentais superiores a 15 minutos nas temperaturas de 1000 °C e de 1100 °C. Este efeito pode ser explicado pelo maior tempo de permanência da fase gasosa, NH_3 , em contato com as fases sólidas, $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{C}$, no interior do reator. Conforme já mencionado, o tipo de reator utilizado favorece o contato entre as fases reagentes. Assim, é claro que a maximização do tempo de contato a partir de tempos reacionais mais extensos, faz com que ocorra uma maior conversão de Ga_2O_3 em GaN.

6.4.3

Efeito do razão molar C/ Ga_2O_3 na obtenção de GaN

A análise fatorial dos resultados, considerando apenas as condições reacionais mais agressivas, não estabeleceu significância para o fator razão molar C/ Ga_2O_3 na obtenção de GaN (vide tabelas 6.5, 6.6). No entanto, a análise estatística de todos os resultados (brandos, agressivos, interpolados) mostra a significância deste fator, considerando a quantidade de GaN presente nos pós produzidos (R4). Isto, em resumo, revela uma maior tendência à redução do óxido e à sua nitretação quando se utiliza razão molar C/ Ga_2O_3 igual a 3 ou 4 em comparação com a razão molar C/ Ga_2O_3 igual a 1.

O conjunto de dados interpolados permitiu a construção de um gráfico, mostrado na Figura 6.10, relacionando a quantidade molar de carbono e temperatura com a intensidade dos picos da fase GaN nos espectros de DRX. Através deste gráfico foi possível determinar pontos ótimo para a razão molar C/ Ga_2O_3 .

A razão molar C/ Ga_2O_3 ótima mostrou-se na faixa entre 2,1 e 3,1 dentro do intervalo de temperatura entre 600 °C e 1100 °C.

Esta fato pode ser explicado pelas observações de Bicerolu e Gauvin⁹⁹ que mostram que deve existir uma razão em massa (ou moles) ótima entre sólidos reagentes em uma mistura inicial, que forneça uma máxima área de contato por

unidade de volume. Esta razão é resultado da densidade, da forma e do tamanho das partículas sólidas.

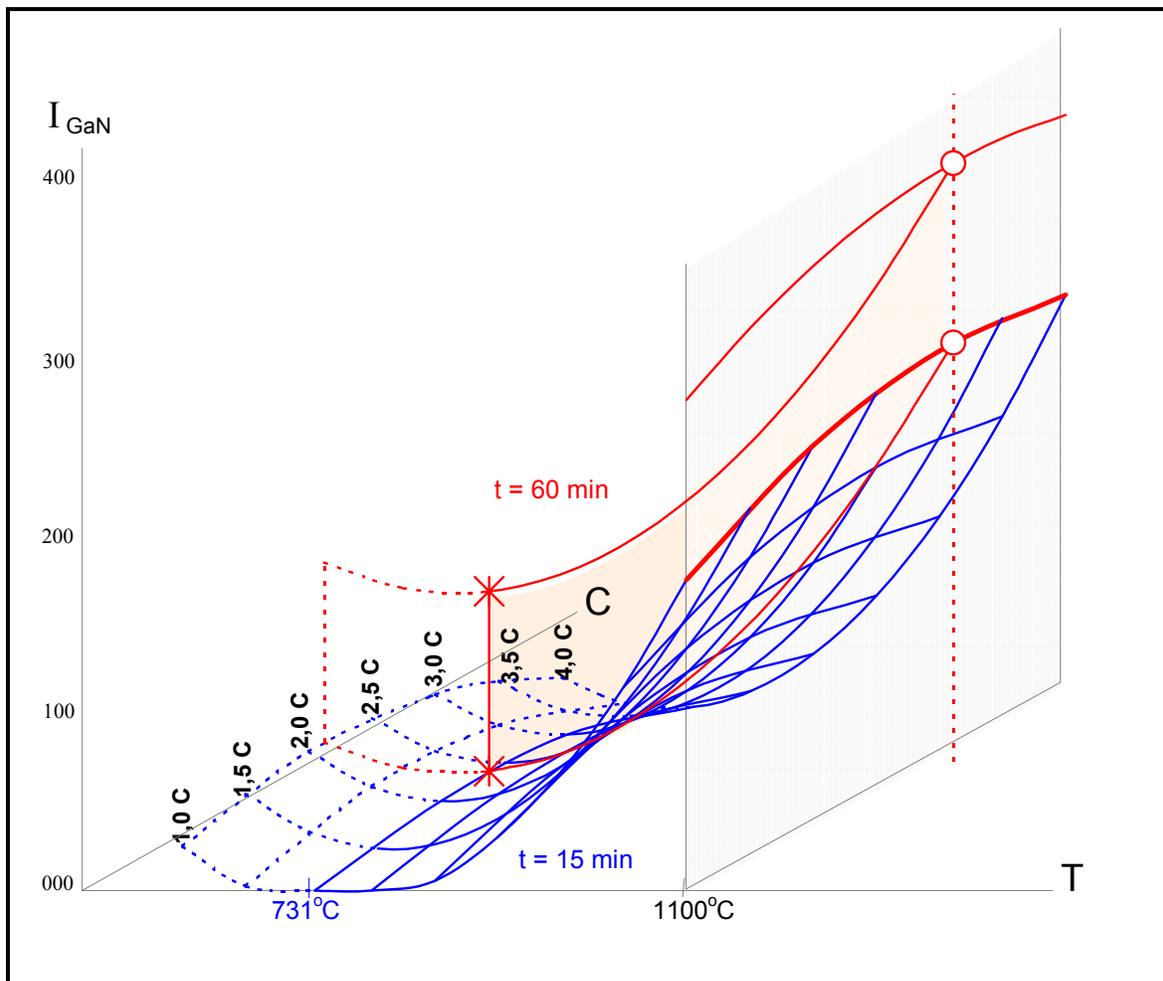


Figura 6.10 - Determinação da relação molar $C/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ótima de acordo com a temperatura.

A metodologia para a determinação dos pontos ótimos referentes à razão molar $C/\text{Ga}_2\text{O}_3$ encontra-se descrita no **Apêndice 6**.

A seguir serão mostrados os resultados de caracterização de produtos e reagentes por técnicas de DRX, MEV, MET e CL.

6.5

Caracterização dos pós obtidos

Além da técnica de DRX, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como uma ferramenta para a observação da morfologia de algumas amostras do produto, do GaN padrão e do Ga_2O_3 não reagido. A técnica de MEV permitiu identificar a presença de carbono não reagido em amostras de produto.

Realizaram-se, também, estudos de emissão de fótons, através da técnica de catodo-luminescência (CL), em amostras de GaN obtidas com e sem a presença de agente redutor (carbono). Esta análise também foi realizada sobre o Ga_2O_3 . Os resultados da técnica de CL mostram a emissão de fótons com diferentes comprimentos de onda, de acordo com a natureza do material.

As amostras de GaN produzidas com e sem a presença de carbono foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As técnicas de CL e de MET foram realizadas na Universidade do Estado do Arizona.

6.5.1

Difração de raios-X

A análise preliminar do processo, através de DRX, mostrou que a utilização de carbono no sistema propiciou uma acentuada conversão do Ga_2O_3 em GaN, enquanto que na ausência de carbono, a análise por DRX indicou bandas características relativas a Ga_2O_3 não reagido além de poucos picos característicos de GaN (vide Figuras 6.3 e 6.4 - seção 6.2).

Além da análise preliminar, realizou-se análise por DRX em todos os pós produzidos. Os difratogramas mostram a formação de GaN a partir da intensidade de seus picos e a presença de Ga_2O_3 não reagido no sistema, de acordo com as condições testadas.

O DRX indicou a presença de Ga_2O_3 com os seguintes parâmetros de rede:

$a = 12,227 \text{ \AA}$; $b = 3,0389 \text{ \AA}$ e $c = 5,8079 \text{ \AA}$; sistema monoclinico.

O GaN apresenta os seguintes parâmetros:

$a = 3,186 \text{ \AA}$; $b = 5,178 \text{ \AA}$ e $c = 1,6252 \text{ \AA}$; sistema hexagonal.

Os difratogramas, conforme comentado anteriormente (vide seções 6.2 e 6.3) forneceram os resultados para a avaliação estatística dos parâmetros na produção de GaN. Nestes difratogramas, a análise se restringiu aos ângulos 2θ compreendidos entre 29° e 40° , por apresentarem as intensidades mais significativas para as fases GaN e Ga_2O_3 .

A seguir serão apresentados alguns dos difratogramas obtidos. No **Apêndice 3** são mostrados todos os difratogramas realizados sobre os pós produzidos. Nos difratogramas a seguir, os picos assinalados em vermelho representam a fase Ga_2O_3 e os picos em azul representam a fase GaN.

A Figura 6.11 mostra um difratograma do pó obtido segundo a condição reacional 1.

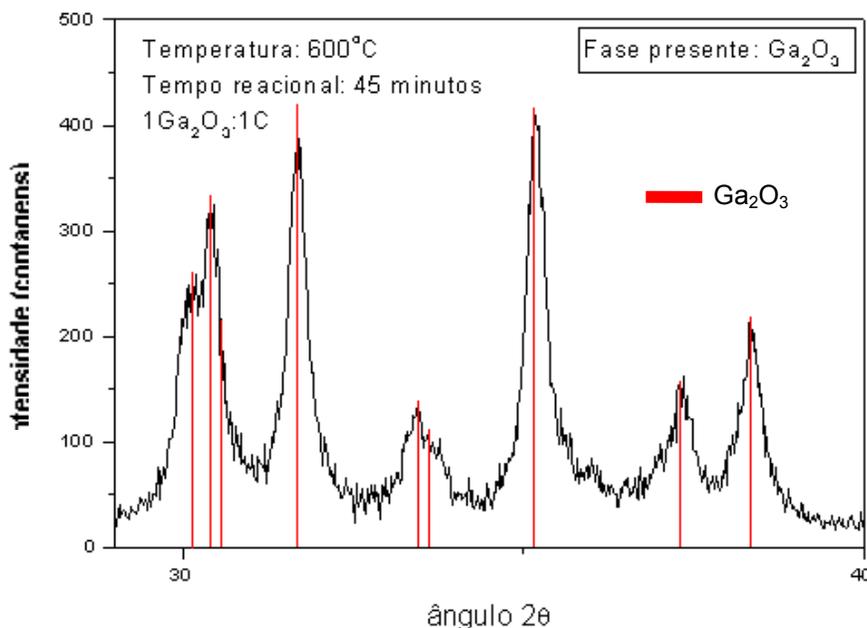


Figura 6.11 – Difratograma do pó obtido segundo a condição reacional 1

O difratograma mostrado na Figura 6.11 não apresenta a fase GaN no pó obtido de acordo com a condição reacional 1.

As Figuras 6.12 e 6.13 mostram, respectivamente, difratogramas de pós produzidos a temperatura de 1000 °C, em proporções molares C/Ga₂O₃ de 1 e 3, com tempo reacional de 45 minutos – condições experimentais 3 e 7. Em ambos

difratogramas, observa-se a presença de fase GaN no pó produzido. Pode-se observar também que a elevação de temperatura propiciou a formação de GaN, quando comparamos com o primeiro difratograma, mostrado na Figura 6.11.

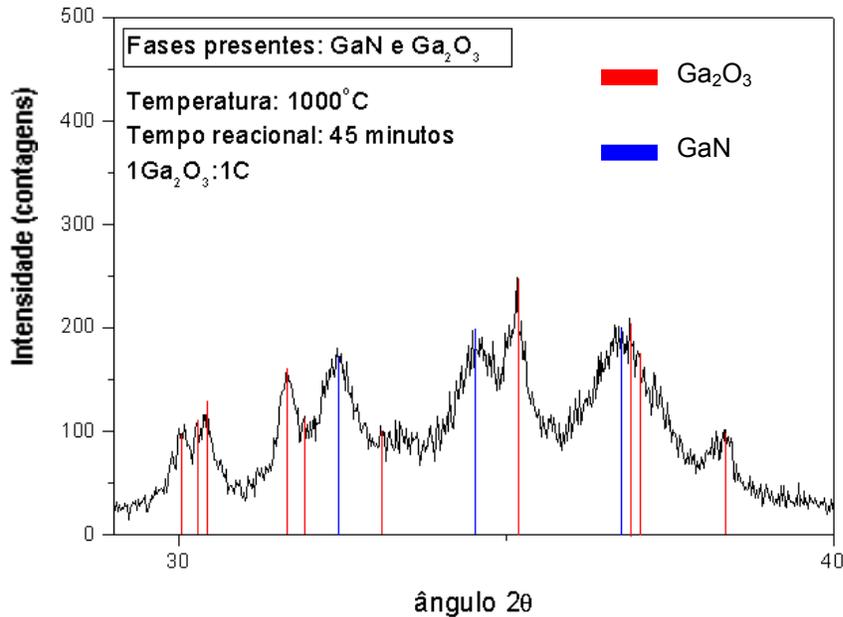


Figura 6.12 – Difratograma do pó obtido segundo a condição reacional 3

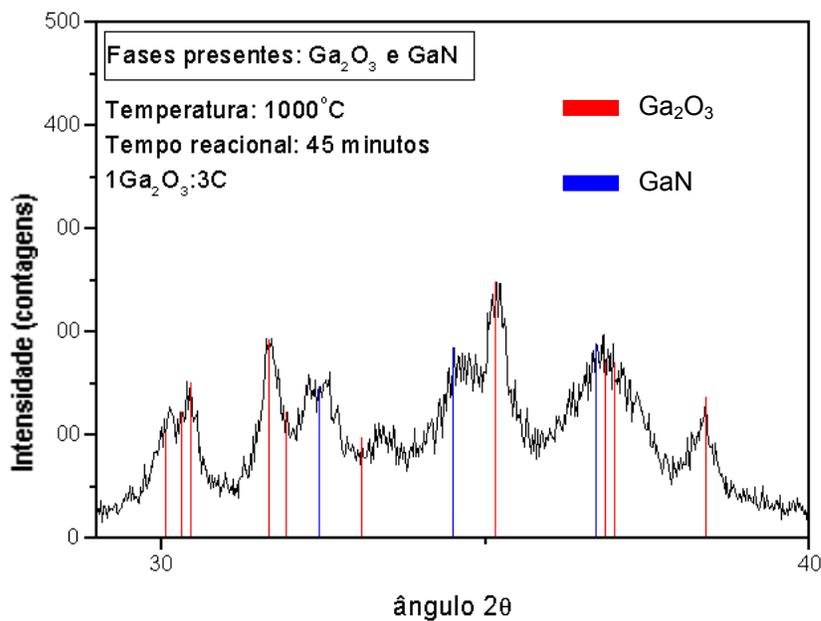


Figura 6.13 – Difratograma do pó obtido segundo a condição reacional 7

As Figura 6.14 e 6.15 mostram, respectivamente, pós obtidos segundo as condições reacionais 10 e 17.

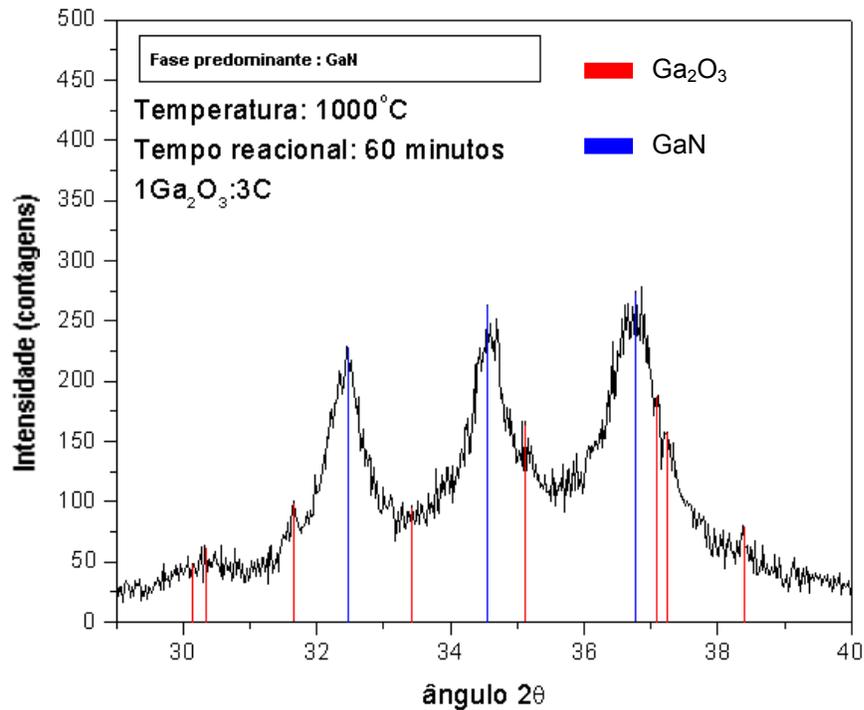


Figura 6.14 – Difratoograma do pó obtido segundo a condição reacional 10

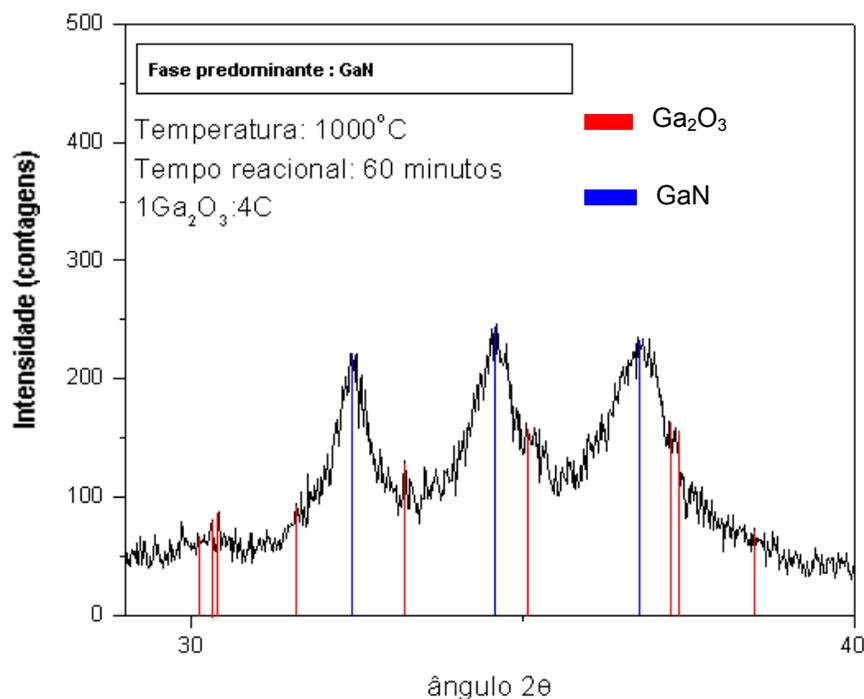


Figura 6.15 – Difratoograma do pó obtido segundo a condição reacional 17

Os difratogramas apresentados nesta seção indicam uma tendência ao desaparecimento da fase Ga_2O_3 a partir da utilização de temperaturas mais elevadas. Essa tendência foi confirmada a partir da análise estatística dos resultados experimentais (vide seção 6.3).

Todos os picos assinalados estão listados na Tabela 6.9 que mostra a intensidade relativa destes entre os ângulos 2θ de 29° e 40° .

Tabela 6.9 – Picos característicos mais relevantes para as espécies GaN e Ga_2O_3

Fase	Ângulo 2θ (graus)	Intensidade relativa
GaN	$32,390^\circ$	56
GaN	$34,570^\circ$	45
GaN	$36,846^\circ$	100
Ga_2O_3	$30,120^\circ$	54
Ga_2O_3	$30,393^\circ$	49
Ga_2O_3	$30,488^\circ$	57
Ga_2O_3	$31,719^\circ$	100
Ga_2O_3	$33,487^\circ$	17
Ga_2O_3	$35,208^\circ$	68
Ga_2O_3	$37,280^\circ$	16
Ga_2O_3	$37,425^\circ$	19
Ga_2O_3	$38,420^\circ$	38