

5

Metodologia e planejamento experimental

Neste capítulo serão descritos a metodologia e o planejamento experimental utilizados no presente estudo, além da descrição do equipamento experimental e de uma breve abordagem a respeito dos métodos analíticos empregados para a caracterização dos pós produzidos.

5.1

Viabilidade da utilização de carbono para a síntese de GaN

Em uma primeira etapa do estudo, foi avaliada a reação de nitretação do Ga_2O_3 em atmosfera de amônia com e sem a presença de carbono como agente redutor.

A nitretação foi realizada a uma temperatura de 1000°C durante 2 horas. De acordo com o método proposto no presente estudo, utilizou-se uma mistura com uma razão molar de Ga_2O_3 e C igual a 1:3 nas condições reacionais descritas acima.

Posteriormente, o método proposto foi testado para diferentes condições experimentais, de forma a buscar um maior entendimento do processo de nitretação em presença de carbono. Os produtos obtidos a partir destas condições, foram analisados com o objetivo de avaliar os efeitos das variáveis do processo: razão molar C/ Ga_2O_3 , temperatura e tempo de reação, sobre a conversão de Ga_2O_3 em GaN.

Neste processo, os reagentes utilizados foram:

- 1) Ga_2O_3 99,99% de pureza (Aldrich chemical);
- 2) Carbono ativado 118 de origem vegetal - casca de côco (carbomafra);
- 3) NH_3 99,97% (White Martins).

Utilizou-se como gás inerte para o aquecimento e resfriamento do sistema reacional o Ar 99,999% (White Martins).

5.2 Planejamento experimental

Nesta etapa do estudo, ensaios preliminares foram realizados com o objetivo de se estabelecer parâmetros experimentais, assim como suas faixas, que fossem mais adequados para a obtenção do GaN a partir do Ga_2O_3 . Foram seguintes as conclusões:

- temperatura: 600°C, 1000°C e 1100°C;
- razão molar C/ Ga_2O_3 : 1, 3 e 4
- tempo do experimento: 15, 30, 45, 60 e 75 minutos

5.3 Procedimentos iniciais – análise da viabilidade do processo

Dentre os parâmetros descritos anteriormente, utilizaram-se os valores especificados a seguir para a verificação da viabilidade do processo proposto:

- 1) temperatura: 600 e 1000°C ;
- 2) relação molar C/ Ga_2O_3 1 e 3
- 3) tempo de experimento: 15 e 45 minutos

A partir da combinação destes parâmetros, gerou-se um conjunto de condições experimentais. Cada termo deste conjunto foi então numerado de 0 a 7 com os experimentos sendo realizados em seqüência aleatória e replicados.

Em cada corrida, inclusas as replicatas, adotaram-se os seguintes procedimentos:

- 1) aquecimento do sistema reacional até a temperatura de interesse, sob fluxo contínuo de argônio de 0,2 L/min.;
- 2) após alcançar a temperatura de interesse, injetou-se somente amônia no sistema a uma vazão de 0,3 L/min. durante o tempo experimental estipulado;
- 3) resfriamento do sistema, até a temperatura ambiente, sob fluxo contínuo de argônio de 0,2 L/min.;

4) análise dos produtos obtidos em cada experimento por DRX.

A análise por DRX teve como objetivo traçar uma estimativa inicial do aspecto qualitativo da conversão de Ga_2O_3 em GaN. Esta estimativa foi obtida através da comparação da intensidade dos picos característicos de Ga_2O_3 no pó produzido nos diferentes experimentos. Assim, as amostras que apresentaram menores intensidades das bandas características de Ga_2O_3 indicaram uma maior conversão para GaN e vice-versa. Em todas as amostras, produzidas preliminarmente, tomou-se como parâmetro de comparação a intensidade dos picos de Ga_2O_3 puro. A Tabela 5.1 mostra os experimentos preliminares e os parâmetros reacionais avaliados.

Tabela 5.1 - Experimentos para avaliação preliminar dos parâmetros reacionais

Experimentos	Temperatura (Celsius)	C / Ga_2O_3	Tempo (minutos)
0	600	1	15
1	600	1	45
2	1000	1	15
3	1000	1	45
4	600	3	15
5	600	3	45
6	1000	3	15
7	1000	3	45

Uma análise semi-quantitativa das fases contidas no pó obtido, isto é, Ga_2O_3 e GaN, foi realizada a partir da comparação com padrões de DRX obtidos em diferentes misturas contendo percentuais em massa conhecidos de Ga_2O_3 e GaN. Esta metodologia de análise semi-quantitativa foi aplicada por Moura⁸⁹ para a quantificação de AlN obtido por arco de plasma.

5.4

Equipamento experimental

O esquema do equipamento experimental utilizado neste estudo está mostrado na Figura 5.1.

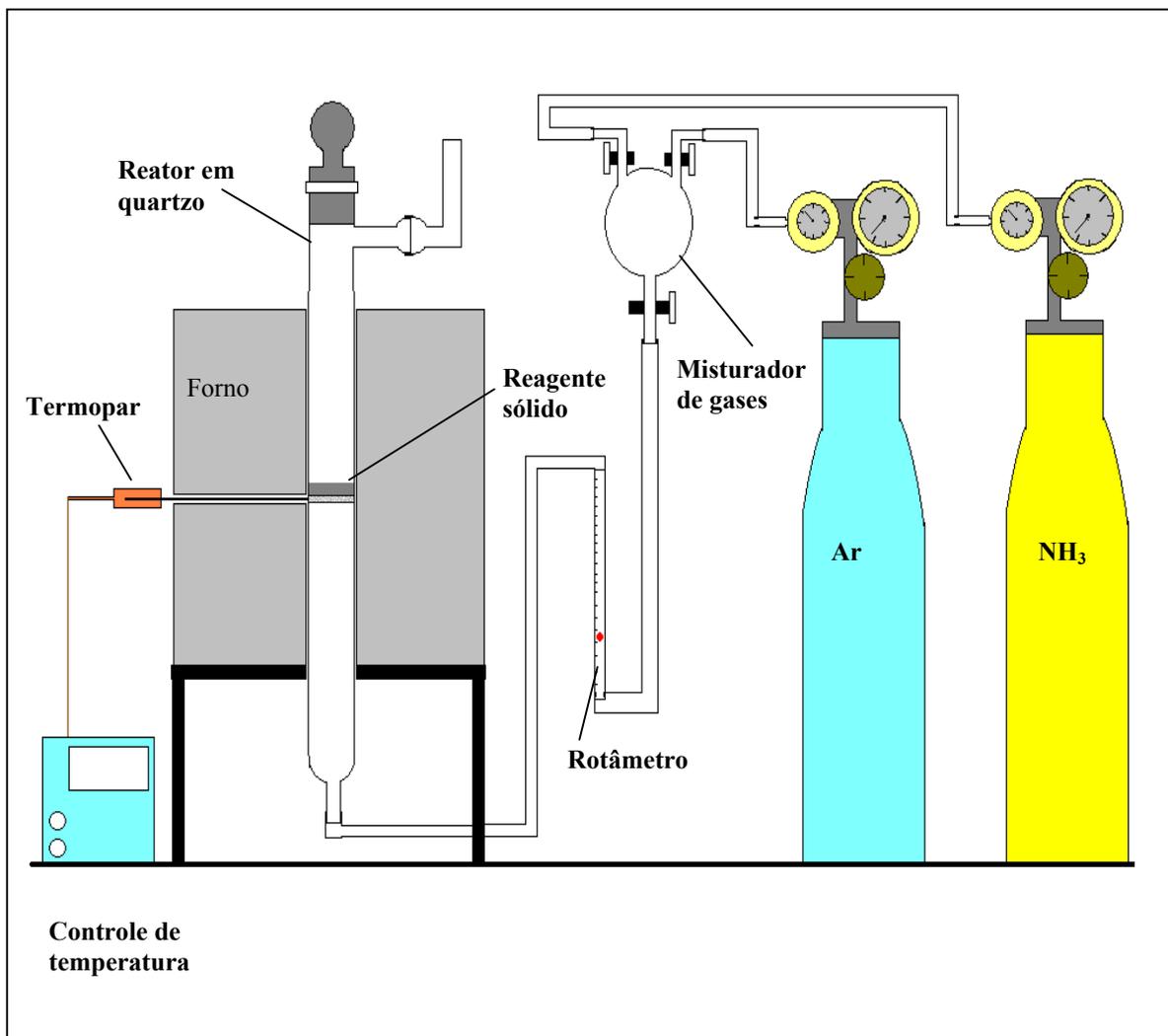


Figura 5.1 – Equipamento experimental utilizado para a síntese de GaN

O reator apresenta disposição vertical, com o objetivo de maximizar o contato entre as fases reagentes. As considerações em relação à configuração do reator encontram-se descritas no Capítulo 6 - Resultados e discussões.

A Figura 5.2 mostra o sistema de injeção de gases do equipamento experimental utilizado para a síntese de GaN.

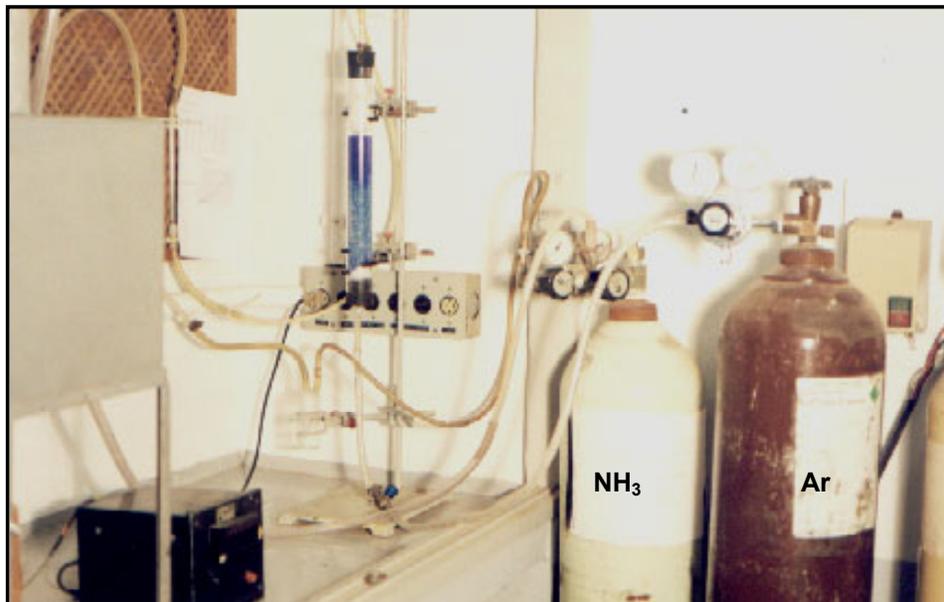


Figura 5.2 - Sistema de injeção de NH₃ e Ar

A Figura 5.3 mostra o forno utilizado para síntese de GaN.

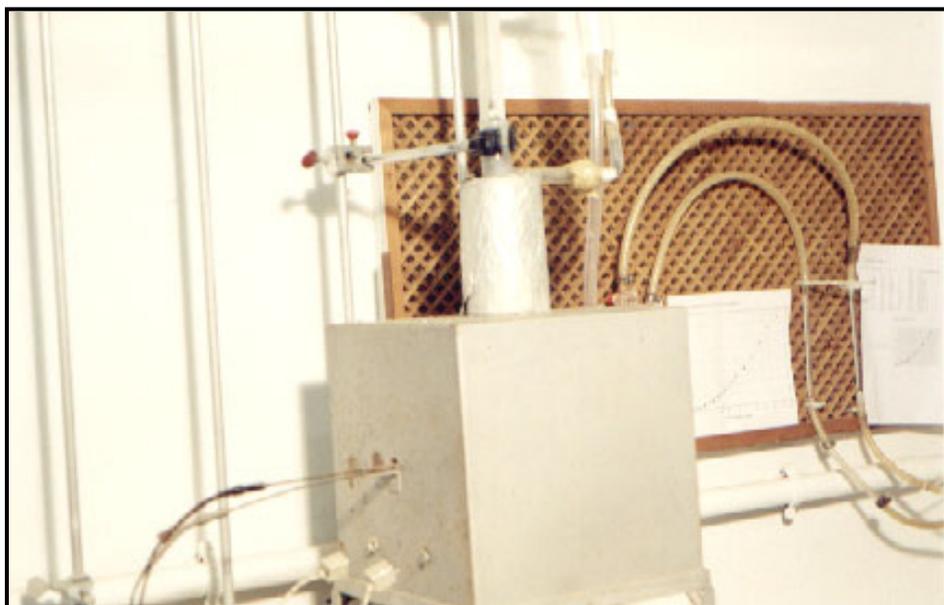


Figura 5.3 - Forno para a síntese de GaN

5.5

Procedimento experimental

Através da análise dos resultados obtidos nos procedimentos preliminares, confirmou-se a viabilidade da obtenção de GaN pelo processo proposto. Os procedimentos iniciais indicaram a obtenção de GaN somente na temperatura reacional de 1000 °C e no tempo reacional de 45 minutos.

O procedimento experimental completo leva em conta a combinação os parâmetros de temperatura, tempo reacional e razão molar de Ga₂O₃ e carbono. Na Tabela 5.2 estão especificados estes conjuntos de parâmetros, incluindo os experimentos preliminares.

Tabela 5.2 - Experimentos para avaliação dos parâmetros reacionais

Experimentos	Temperatura (Celsius)	C / Ga ₂ O ₃	Tempo (minutos)
0	600	1	15
1	600	1	45
2	1000	1	15
3	1000	1	45
4	600	1	15
5	600	1	45
6	1000	3	15
7	1000	3	45
8	S/ experimento-	S/ experimento -	S/ experimento -
9	1000	3	30
10	1000	3	60
11	1000	3	75
12	1100	3	30
13	1100	3	45
14	1100	3	60
15	1000	4	30
16	1000	4	45
17	1000	4	60
18	1000	4	75
19	1100	4	30
20	1100	4	45
21	1100	4	60

Os produtos obtidos a partir da utilização destes parâmetros foram analisados por DRX. Nos espectros de DRX pode-se observar a variação de intensidade dos picos relativos das fases GaN e Ga₂O₃. Com estes dados, foi possível analisar de maneira semi-quantitativa o percentual em peso de GaN nos produtos, de acordo com o procedimento utilizado por Moura⁸⁹, mencionado anteriormente. Neste procedimento, foi elaborada uma curva de calibração utilizando-se padrões com diferentes percentuais de GaN e de Ga₂O₃. A partir das amostras padronizadas, mediu-se as intensidades relativas do pico de GaN mais intenso (IR), obtendo-se uma curva IR *versus* o percentual de GaN do padrão.

A seguir será descrito o procedimento utilizado para a análise semi-quantitativa das fases presentes no pó produzido.

5.6

Análise semi-quantitativa das fases presentes no produto

A análise das intensidades dos picos característicos de GaN e Ga₂O₃ nos difratogramas permite uma avaliação semi-quantitativa das fases presentes nos pós produzidos sob diferentes condições operacionais. Para esta análise, utilizou-se o pico principal para cada uma das fases. O GaN apresenta o pico principal, com intensidade relativa 100, no ângulo 2θ de $36,846^{\circ}$. Para o Ga₂O₃, o pico principal está no ângulo 2θ de $31,719^{\circ}$.

A quantificação das fases presentes foi efetuada através de uma curva de calibração construída a partir dos espectros de DRX das amostras padronizadas. A Figura 5.4 mostra uma comparação entre os DRX de padrões preparados com percentuais de GaN variando de 10 a 90%.

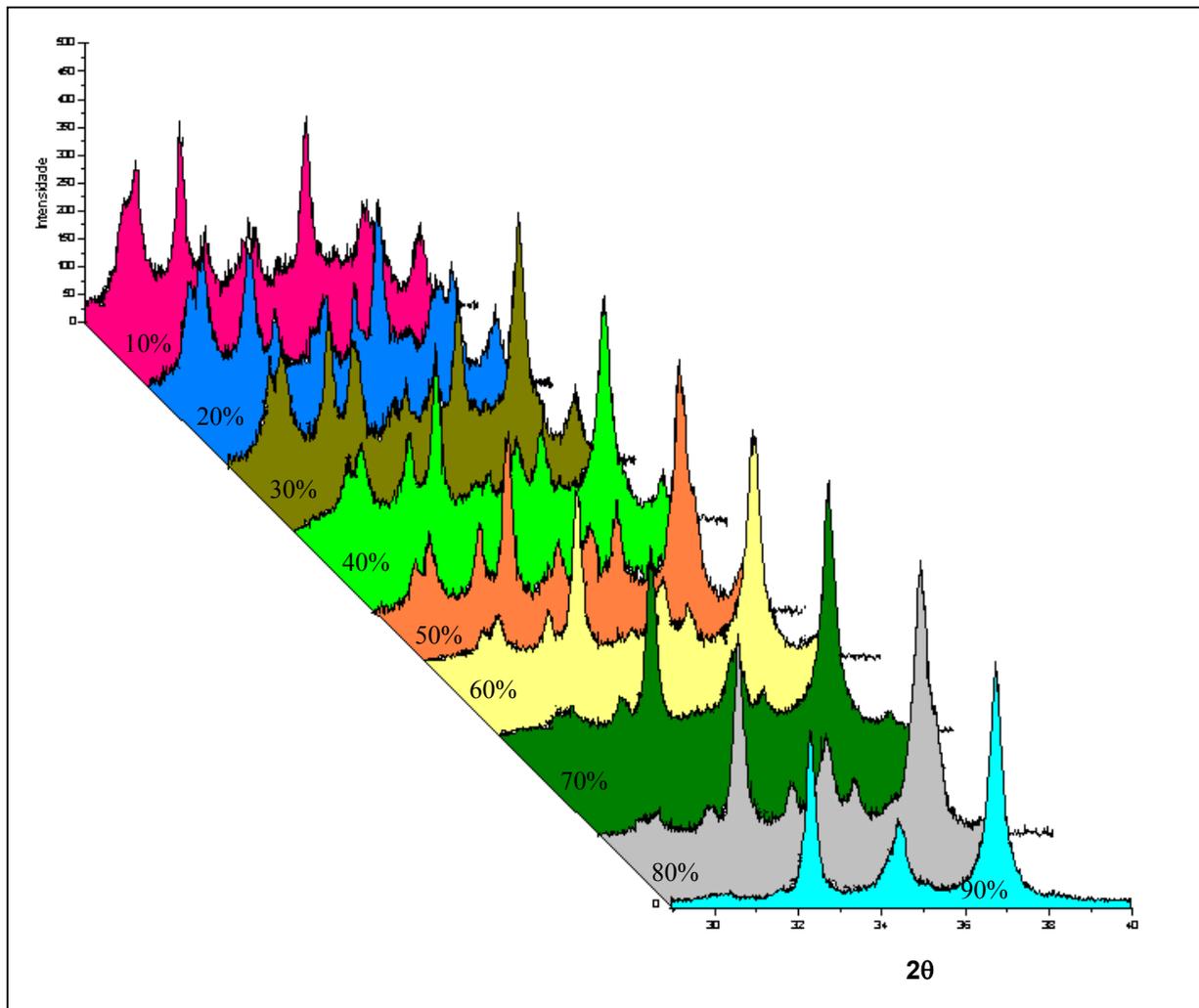


Figura 5.4 - Comparação entre DRX de padrões de GaN (10% a 90%)

A partir dos picos selecionados para o GaN e para o Ga_2O_3 , gerou-se uma curva de calibração. Estes padrões foram preparados a partir de GaN 99,99% e Ga_2O_3 99,99% (Aldrich Chemical). Nesta curva, relaciona-se a intensidade do pico principal referente a fase GaN, com o pico principal da fase Ga_2O_3 , através da seguinte expressão: $I R = I \text{ GaN} / (I \text{ GaN} + I \text{ Ga}_2\text{O}_3)$.

Onde:

$I \text{ GaN}$ é a intensidade do pico principal do GaN;

$I \text{ Ga}_2\text{O}_3$ é a intensidade do pico principal do Ga_2O_3 .

Com os valores das intensidades relativas dos picos nos pós com diferentes percentuais de GaN, gerou-se a curva de calibração mostrada na Figura 5.5.

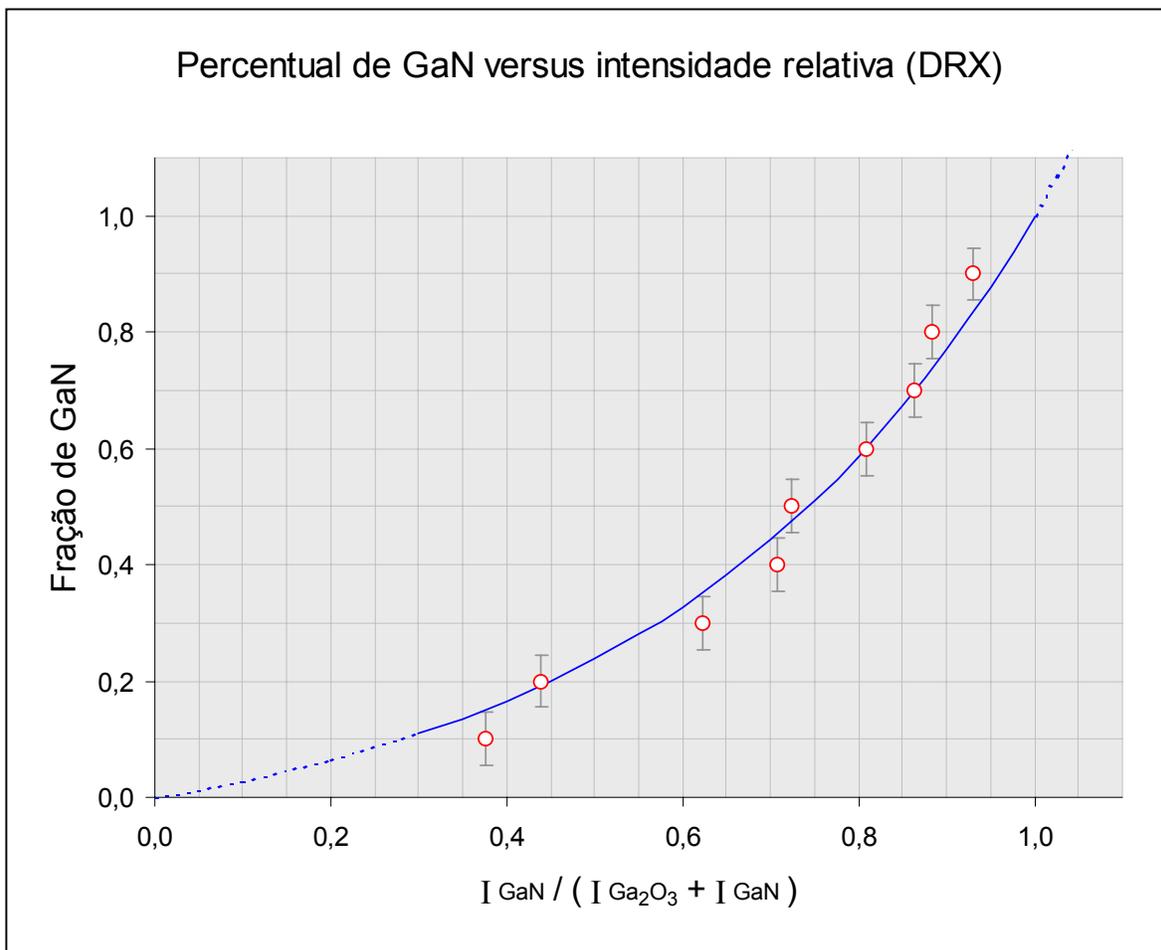


Figura 5.5 - Curva de calibração - percentual de GaN versus intensidade relativa

O percentual de GaN pode ser relacionado com a intensidade relativa através da seguinte função: $\% \text{ GaN} = 10,8 \times (e^{2,33IR} - 1)$.

Os padrões produzidos foram também analisados através do método Rietveld^{97,98}. Este método constitui uma maneira mais complexa e precisa para a quantificação das fases presentes na amostra. O método Rietveld baseia-se nas áreas relativas das fases presentes, a partir dos DRX, para a quantificação percentual das massas destas fases no produto. A comparação entre o método Rietveld e o método das intensidades relativas do GaN e Ga_2O_3 , a partir dos padrões, mostrou uma correlação de mais de 98% entre os dois. A opção pela avaliação semi-quantitativa das fases através das intensidades relativas deveu-se à simplicidade do método. A Figura 5.6 mostra uma comparação entre as

determinações de percentual de GaN através do método Rietveld e o valor destes percentuais nas amostras padronizadas *versus* a intensidade relativa do GaN.

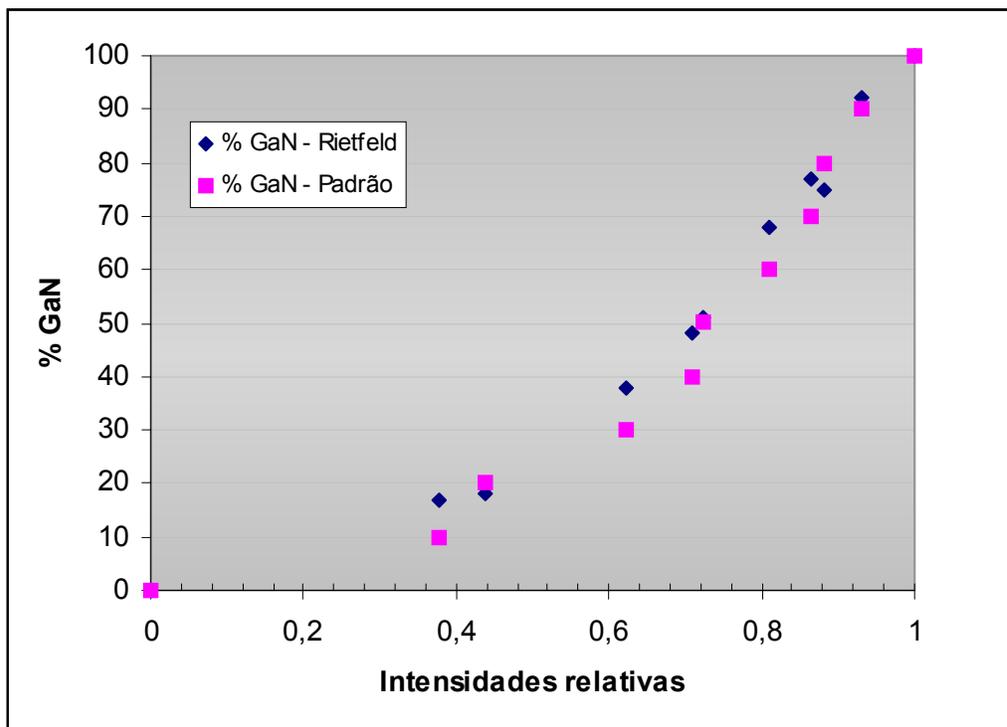


Figura 5.6 - Correlação entre o método Rietfeld e as amostras padronizadas

Todos os resultados gerados foram avaliados estatisticamente de maneira a se estabelecer a significância das variáveis experimentais sobre a obtenção de GaN a partir do Ga_2O_3 .

5.7 Caracterização do material

Os pós obtidos foram caracterizados por técnicas DRX. Algumas amostras do produto, do óxido não reagido e de GaN padrão (Aldrich) foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) para verificação da morfologia. Adicionalmente, amostras de GaN obtidas a partir de carbonitretação e por nitretação direta do óxido foram analisadas, juntamente com o óxido, por técnica de catodo-luminescência (CL) na Universidade do Arizona. Esta técnica tem por objetivo verificar a emissão de fótons e a determinação do comprimento de onda destes fótons, quando emitidos pelo material em estudo.

5.8

Fluxograma do procedimento experimental

A Figura 5.7 apresenta o fluxograma do procedimento experimental adotado no presente trabalho.

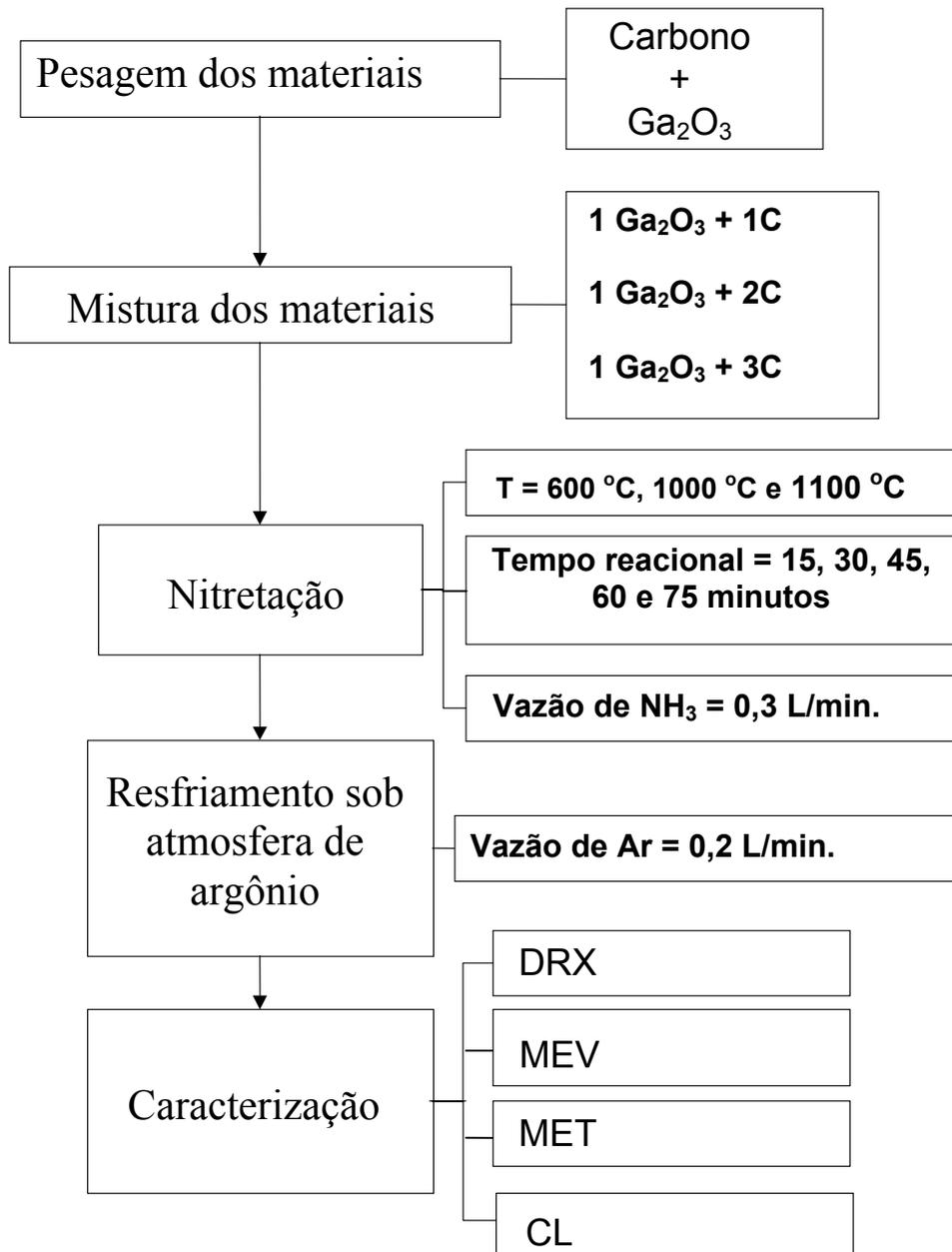


Figura 5.7 - Fluxograma do procedimento experimental utilizado no presente estudo