FERNANDO TREVISAN SAEZ PARRA

**Fabricação e Caracterização de Termopares Cu/Cu-Ni-P Obtidos por
Deposição Eletroquímica e Simulações Térmicas de Estruturas de
Termopar para Radiometria**

São Paulo

2014

FERNANDO TREVISAN SAEZ PARRA

**Fabricação e Caracterização de Termopares Cu/Cu-Ni-P Obtidos por
Deposição Eletroquímica e Simulações Térmicas de Estruturas de
Termopar para Radiometria**

Tese apresentada à

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:

Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. ;Dr.

Sebastião Gomes dos Santos Filho

São Paulo

2014

Agradecimentos

Em primeiro lugar, ao professor Sebastião Gomes dos Santos Filho pela orientação e seus constantes ensinamentos.

Ao professor Angelo Eduardo Battistini Marques pela inestimável ajuda ao longo de todo o trabalho.

Ao Dr. Volkmar Norkus e Dra. Yvonne Querner da Technische Universität Dresden por toda a ajuda e orientação durante a minha estadia.

Ao pessoal técnico do Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI) do Instituto de Física da USP pelas medidas em RBS e ao Adir José Moreira do microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEI) no Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP.

E, principalmente aos meus pais e irmão, por me apoiarem por todos esses anos.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas deposições químicas de ligas Cobre-Níquel-Fósforo e foram fabricados termopares Cu/Cu-Ni-P sobre superfícies de lâminas de silício. Inicialmente, as superfícies foram pré-ativadas em uma solução diluída de ácido fluorídrico contendo PdCl_2 . Em seguida, foi empregado um banho químico alcalino diluído em água deionizada contendo 15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,1 a 0,3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 80°C , sendo que NH_4OH foi adicionado até que o pH do banho atingisse o valor de 8,0. Verificamos que a concentração do sal de cobre na solução de deposição afeta substancialmente a quantidade de cobre nos depósitos de Cu-Ni-P. As concentrações planares e as composições dos filmes depositados foram obtidas através da técnica de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e a morfologia superficial foi caracterizada através da técnica de microscopia de força atômica (AFM). A solução: 15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + **0,3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** + 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + NH_4OH ($\text{pH} \cong 8,0$), na temperatura de 80°C , foi a escolhida na obtenção da liga $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{P}_{0,2}$ para a construção de termopares Cu/ $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{P}_{0,2}$, os quais quantificaram a resposta termoelétrica semelhante aos valores típicos apresentados na literatura para Cu/CuNi.

Também é proposto e simulado, usando o *software* ANSYS, uma estrutura de termopar sobre o silício e seu comportamento térmico. Modificações e condições são apresentadas para otimizar o seu funcionamento visando aplicações em radiometria.

Palavras-chave: deposição química, termopar, potência termoelétrica, simulação térmica.

ABSTRACT

In this work, it was studied chemical depositions of Cu-Ni-P alloys and it was fabricated Cu/Cu-Ni-P thermocouples onto silicon wafer surfaces. Initially, surfaces were pre-activated in a diluted hydrofluoric acid solution containing PdCl_2 . Following, it was used a de-ionized-water-diluted alkaline chemical bath containing 15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,1-0,3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at temperature of 80°C where NH_4OH was added until ph was 8.0. The concentration of copper salt in the deposition solution greatly affected the Cu content of the Cu-Ni-P deposits. Areal concentration and composition were obtained from by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and surface morphology was characterized by Atomic Force Microscopy (AFM). The solution: 15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **0.3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** ; 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NH_4OH ($\text{pH} \cong 8.0$) at the temperature of 80°C was chosen to obtain the $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$ alloy to fabricate Cu/ $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$ thermocouples with a good thermoelectric power, which is similar to the typical values reported in literature for Cu/CuNi.

Also a new geometry for a thermocouple on silicon substrate is proposed and thermic simulations, using ANSYS software, are performed. Modifications and conditions are presented to improve the performance of the thermocouple for radiometry applications.

Key-words: electroless deposition, thermocouple, thermoelectric power, thermic simulation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Comparação entre processos eletroquímicos; a) deposição química ou autocatalítica (electroless); b) eletrodeposição.	15
Figura 2.1 - Comparação esquemática do crescimento dos filmes: (a) deslocamento direto ou indireto b) e redução dentro da própria solução junto à superfície de deposição.	24
Figura 2.2 - Curva do comportamento da taxa de deposição pela concentração de estabilizantes.	25
Figura 2.3 - Deposição por deslocamento direto a) e por deposição química sem consumo de silício b)	26
Figura 3.1 - Junção Cu/NiCu.	27
Figura 3.2 - Curva padrão de resposta do termopar tipo T.	32
Figura 3.3 - Montagem básica de uma termopilha de quatro elementos.	33
Figura 3.4 – Proposta de Matriz	34
Figura 3.5 – Geometria da Termopilha	35
Figura 3.6 – Matrizes de 16x16 (esquerda) e 8x8 (direita) elementos	35
Figura 3.7 - Coeficiente Termoelétrico ou potência termoelétrica x Espessura	36
Figura 4.1 - Setup do microscópio MEV para imageamento superficial.	40
Figura 4.2 - Setup do Microscópio MEV para imageamento transversal e determinação da espessura do filme.	40
Figura 4.3 - Diagrama da técnica de quatro pontas	41
Figuras 4.4 - Área delimitada onde foi depositado o cobre.	44
Figura 4.5 - Área delimitada onde foi depositada a liga níquel-cobre.	45
Figura 4.6 - Geometria do termopar construído sobre substrato de silício.	45

Figura 4.7 - Diagrama esquemático do termopar construído montado sobre uma placa quente com temperatura variável na faixa de 25 a 200°C e uma placa fria mantida na temperatura de 24°C.	46
Figura 4.8 - Montagem para obtenção do poder termoelétrico dos filmes Cu-Ni-P	47
Figura 5.1 - Espectro RBS do filme obtido utilizando-se a solução 2 (pontos experimentais ligados através da curva em vermelho) juntamente com a curva simulada através do programa SIMRA (curva em azul); ($E=3,2$ MeV).	49
Figura 5.2 - Espectro RBS após deposição utilizando a solução 3 juntamente com a respectiva curva simulada; ($E= 3,2$ MeV).	51
Figura 5.3 - -Diagrama de progressão de tempo X temperatura de recozimento.	54
Figura 5.4 - Imagens MEV em perfil para filmes sem recozimento (a); recozido em 100°C por 10 min (b); 150°C por 10 min (c); 190°C por 10 min.	56
Figura 5.5 - Imagem AFM 3D da superfície do filme obtido através da solução 3 após imersão durante 180s.	57
Figura 5.6 - Resistência de folha em função do tempo de recozimento para as temperaturas de 100, 150 e 190°C.	58
Figura 5.7 - Diferença de potencial F.E.M. $= (V_Q - V_F)$ medida no filme Cu-Ni-P entre o ponto quente e o ponto frio em função da temperatura da placa quente (T_Q).	59
Figura 5.8 - Poder termoelétrico $S(T_{av})$ em função da temperatura média (T_{av}) para o filme $Cu_{0.4}Ni_{0.4}P_{0.2}$ depositado através da solução 3 durante 180s e recozido a 190 °C por 10 min.	60
Figura 5.9 - Diagrama esquemático do termopar construído montado sobre uma placa quente com temperatura variável na faixa de 25 a 200°C e uma placa fria mantida na temperatura de 24°C.	61
Figura 5.10 - Força eletromotriz (f.e.m.) x temperatura tanto em um ciclo inicial de aquecimento como em outro ciclo seguinte de resfriamento e utilizando um termopar típico Cu/ $Cu_{0.4}Ni_{0.4}P_{0.2}$.	62
Figura 5.11- Sensibilidade termoelétrica em função da temperatura.	63
Figura 6 – Geometria proposta para cada membro da termopilha.	65

Figura 6.1 – Simulação da propagação interna do calor.	66
Figura 6.2 – Geometria simulada.	67
Figura 6.3 – Visão lateral da estrutura.	67
Figura 6.4 - Diagrama de gradiente de temperatura com 25°C na região da junção de referência.	68
Figura 6.5 - Diagrama de gradiente de temperatura com 50°C na região da junção de referência.	69
Figura 6.6 - Diagrama de gradiente de temperatura com 100°C na região da junção de referência.	70
Figura 6.7 - Diagrama de gradiente de temperatura com 180°C na região da junção de referência.	70
Figura 6.8 - Gradientes de temperatura na estrutura para diferentes valores de temperatura na região quente.	73
Figura 6.9 - Detalhe de um trecho da simulação com valores em Celsius.	74
Figura 6.10 – Gradientes de temperatura para diversos valores na região quente	77
Figura 6.11 - Curvas das temperaturas nas regiões quente e de referência com a) alumínio a 0°C e b) alumínio a 25 °C.	79
Figura 6.12 – Geometria com cavidade	80
Figura 6.13 – Gradientes de temperatura para diversos valores na região quente	83
Figura 6.14 – Geometria com novo parâmetro	84
Figura 6.15 – Simulação térmica usando uma fonte irradiante de energia	85
Figura 6.16 – Simulações térmicas da nova estrutura com dissipador de alumínio em (a) 0°C e (b) 25°C.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Coeficiente “Seebeck” (P) de vários materiais em combinação com Platina em 0°C (32°F).	29
Tabela 3.2 - Faixa de operação e tensão de saída para vários tipos de termopares.	30
Tabela 3.3 - Pontos da curva padrão do termopar tipo T.	32
Tabela 4.1 - Soluções químicas 1, 2 e 3 para deposição da liga Cu-Ni-P.	42
Tabela 5.1- Soluções químicas 1, 2 e 3 para deposição da liga Cu-Ni-P	50
Tabela 5.2 - Concentrações atômicas de Ni,Cu e P.	52

LISTA DE ABREVIATURAS

- AFM: Atomic Force Microscope (Microscópio de Força Atômica).
- RTP: Rapid Thermal Processing (Processamento Térmico Rápido).
- RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectrometria por Retroespalhamento de Rutherford).

LISTA DE SÍMBOLOS

- ΔV : diferença de potencial entre as junções.
- ΔV_r : força eletro-motriz gerada por um termopar.
- ΔT : diferença de temperatura entre T_A e T_B .
- F.E.M: força eletromotriz ou tensão elétrica (V).
- h_{Si} : espessura do silício.
- h_{CuNi} : espessura do filme da liga $CuNi_xP_y$.
- ρ_s : resistência de folha de um filme fino (Ω /quadrado)
- S_{eq} : potência termoelétrica equivalente do sistema substrato de silício/liga Cu-Ni.
- S_{Si} : potência termoelétrica do silício.
- S_{CuNi} : potência termoelétrica da liga cobre-níquel.
- S_A : coeficiente de “Seebeck”
- S_B : coeficiente do material B.
- S : coeficiente “Seebeck” para dois materiais.
- σ_{Si} : condutividade elétrica do silício.
- σ_{CuNi} : condutividade elétrica da liga Cobre – Níquel.
- T_Q : temperatura na junção de dois materiais ($^{\circ}C$).
- T_F : temperatura de referência ($^{\circ}C$).
- ω_0 : frequência de ressonância do sistema da mola.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS, JUSTIFICATIVAS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	14
1.1 Introdução.....	14
1.2 Objetivos e Justificativas.....	17
1.3 Estrutura do trabalho.....	18
2. DEPOSIÇÃO QUÍMICA.....	19
2.1. Deposição Química de Ligas.....	20
2.2. Evolução do Hipofosfito na Reação.....	21
2.3. Deposição Química sobre Superfícies de Silício.....	22
2.4. O Papel dos Aditivos.....	23
2.5. Deposição de Paládio como Ativador da Superfície.....	25
3. TERMOMETRIA.....	27
3.1. Funcionamento do Termopar.....	27
3.2. Termopar Tipo T (Cobre – Constantan).....	31
3.2.1. Tipo T.....	31
3.3. Matriz de Termopares de Filme Fino.....	33
3.4. Influência do substrato de silício no funcionamento do termopar.....	36
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	38
4.1. Procedimentos de Limpeza das Lâminas de Silício.....	38
4.2. Técnicas de Caracterização dos Filmes Finos.....	39
4.3. Solução Química de Deposição.....	41
4.4. Construção do Par Termoelétrico.....	43
4.5. Caracterização do Par Termoelétrico.....	46
4.6. Medida do Poder Termoelétrico dos Filmes de Ni-Cu-P.....	47
4.7. Simulações Térmicas das Estruturas.....	48

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.....	49
5.1. Caracterização da deposição química de Cu e da liga CuNi_xP_y ..	49
5.2. Obtenção da Resistividade a partir da resistência de folha.....	57
5.3. Medidas Termoelétricas.....	59
5.3.1. Medida do Poder Termoelétrico do Filme Ni-Cu-P.....	59
5.3.2. Obtenção da Sensibilidade Termoelétrica da junção Cu/Cu-Ni-P.....	61
6. SIMULAÇÕES TÉRMICAS.....	65
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	88
Referências Bibliograficas.....	92
APÊNDICES.....	97
A. Scripts das Simulações.....	97
B. Trabalhos Publicados.....	142

1. Introdução, Objetivos, Justificativas e Organização do Trabalho

1.1 Introdução

Os filmes finos metálicos de cobre e constantan (liga de Ni e Cu com 35 a 50% de Ni) são adequados na construção de sensores sensíveis à variação de temperatura na forma de pares termoelétricos ou termopares (Park, 2004; Delatorre, 2003). A literatura também reporta a construção de termopares Cu/Ni-Cu sobre silício utilizando o processo de eletrodeposição para obtenção dos filmes finos (Delatorre, 2003). Outro exemplo que indica o uso de técnicas de filmes finos integrado com substrato de silício, é fabricação de uma termopilha para atuar como um detector de infravermelho (Eick, 2008 e Forg, 2008). É usado um substrato de silício com uma membrana de nitreto de silício (espessura aproximada de 1 μm) na superfície. Um grande número de termopares (por exemplo, 200) são construídos na superfície usando técnicas de filmes finos. Outro exemplo atual, são os termopares chamados “*nanowires*” devido as suas dimensões na grandeza de nanômetros. Esses termopares têm como características um tamanho reduzido e tempo de resposta abaixo de micro segundos (Szakmany, 2013).

No trabalho de Delatorre (2003) foi apresentado um estudo de deposição da liga Cu/Ni por eletrodeposição com a sua composição variando desde cobre puro até um composto com 25% em peso de Cu em Ni. Também foram medidos valores dos coeficientes termoelétricos para as camadas depositadas sobre substrato de silício, onde constatou-se uma forte influência do substrato.

A liga “constantan” obtida por Delatorre (2003) foi depositada por processo de eletrodeposição num substrato de silício tipo-n, usando um eletrólito de citrato aquoso contendo sulfato de cobre e de níquel. A composição da solução foi de 0,171 mol/l de NiSO_4 , 0,019 mol/l de CuSO_4 e 0,190 mol/l de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ (citrato trissódico).

A utilização de lâminas de silício como substrato para a construção de sensores torna o processo compatível com a tecnologia de microeletrônica, facilitando a sua implementação e permitindo uma produção de baixo custo (Touir, 2006). Devido à possibilidade de construção em dimensões reduzidas, é possível monitorar as temperaturas diretamente sobre as lâminas de silício durante processos térmicos que exigem alto grau de controle (Rohan, 2003).

Existem dois tipos de deposição eletroquímica: a deposição química ou autocatalítica (*electroless*) e a eletrodeposição. Nesta última aplica-se uma diferença de potencial (ou uma corrente) externa entre dois eletrodos de metais diferentes imersos em um eletrólito como indicado na figura 1.1, enquanto que na deposição química (Marques, 2003), a reação ocorre sobre um único eletrodo (figura 1.1 a) onde uma reação química é catalisada junto à superfície em determinadas condições de pH e de temperatura da solução sendo que os íons metálicos presentes em solução são reduzidos e depositados (Barker, 2006; Byeon, 2007).

Figura 1.1 - Comparação entre processos eletroquímicos; a) deposição química ou autocatalítica (*electroless*); b) eletrodeposição.

Quando há aplicação de eletrodeposição, a corrente convencional que flui entrando no eletrodo é chamada de corrente *anódica* e a que sai, é chamada corrente *catódica*. No processo de deposição química ocorrem reações anódica e catódica simultaneamente na superfície de um único eletrodo (Barker, 2006).

A base das soluções usadas nos processos de deposição eletroquímica vem das descobertas de J.V Liebig que inventou em 1856 um processo de aprimoramento de lentes usadas em microscópios, usando solução de nitrato de prata e glucose para promover redução (Darmstaedter, 1908). Posteriormente, A.W. Hofman descobriu um outro agente redutor importante, o formaldeído, pela passagem de vapores do metanol sobre platina aquecida (Vanino,Seitter, 1922).

Em 1850, H. Fehling propôs uma solução contendo 7% de sulfato de cobre, 34.6% de tartarato de sódio e potássio e 10% de hidróxido de sódio (Vanino,Seitter, 1922). A ação esperada era baseada na redução do íon de cobre divalente para um íon monovalente tendo como etapa intermediária a oxidação de um aldeído (Vanino,Seitter, 1922). Desde 1907, tem sido estudada a deposição de cobre usando soluções contendo cobre e formaldeídos (Chattaway, 1908). Muitas soluções usadas atualmente se baseiam na solução de Fehling, contendo CuSO_4 (fonte de íon metálico), NaOH (ajuste de pH), formaldeído (agente redutor) e tartarato de sódio e potássio (agente complexante)(Lukes, 1964).

Com o avanço da indústria de circuitos impressos, o método mecânico de obtenção das trilhas se tornou caro e muito lento. Para substituí-lo, foi escolhido a deposição (*electroless*) do cobre por ser uma técnica muito mais barata e rápida além do fato que o processo de deposição pode ser realizado na temperatura ambiente (Rekha, 2010).

Por outro lado, a deposição química (*electroless*) de ligas do tipo Ni-Cu-P tem sua composição e taxa de deposição controlada pelo pH, temperatura e concentração de íons de Ni, Cu e do agente redutor hipofosfito. A deposição desse tipo de filme tem tido ampla aplicação em discos de alumínio para armazenamento de dados em computadores, devido às suas propriedades ferro-magnéticas (Gulla, 1973). Essa liga também tem sido usada na construção de termopares constantan em virtude de sua estabilidade termoelétrica (Chen, Lin, 1997).

No presente trabalho, foi proposta a construção de termopares usando filmes finos de cobre e ligas Ni-Cu obtidos por deposição química em vez de eletrodeposição como realizado no trabalho de Delatorre (2003). Como será mostrado ao longo do presente trabalho, a deposição química tem inúmeras vantagens além de ser um processo de baixo custo (Barker, 2006; Byeon 2007).

1.2 Objetivos e Justificativas

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- a) caracterização física e termoelétrica de filmes finos CuNi_xP_y obtidos através da deposição química sobre lâminas de silício;
- b) construção e caracterização elétrica de pares termoelétricos de $\text{Cu}/\text{CuNi}_x\text{P}_y$ obtidos através da deposição química sobre lâminas de silício;
- c) simulação térmica de uma estrutura de termopar construída sobre o substrato de silício;

Portanto, como mencionado, este trabalho visa o estudo e a caracterização de filmes de cobre e ligas de CuNi_xP_y depositadas sobre superfícies de silício por deposição química (*electroless*) tendo como aplicação a fabricação de sensores de temperatura. No entanto, convém destacar que ligas CuNi_xP_y também podem também ser empregadas como camadas de cobertura para evitar, por exemplo, corrosão em ambientes corrosivos (Bates, 1998, Lin, 2002, Georgieva, 2007).

1.3 Estrutura do Trabalho

Nos itens 1.1 e 1.2 anteriores foram apresentados uma introdução, os objetivos e as justificativas. A seguir mostramos a organização dos capítulos 2, 3, 4, 5 e 6.

No capítulo 2 são abordados diversos aspectos da deposição química ou autocatalítica, seus mecanismos e propriedades químicas.

No capítulo 3, são apresentadas as características e o funcionamento dos pares termoelétricos e a influência do substrato de silício no funcionamento dos mesmos.

No capítulo 4, são descritos os procedimentos experimentais empregados na deposição química de metais (*electroless*) e na construção e caracterização do par termoelétrico Cu/ CuNi_xP_y. Também é descrito o software usado para as simulações térmicas.

O Capítulo 5 apresenta os resultados e uma discussão detalhada sobre a liga CuNi_{0.8}P_{0.2} obtida por deposição química e sobre o par termoelétrico Cu/ CuNi_{0.8}P_{0.2} depositado diretamente sobre substrato de silício.

No capítulo 6, são apresentadas as simulações térmicas e discussões sobre os principais resultados atingidos com o presente trabalho.

No capítulo 7 são apresentadas as conclusões finais do trabalho assim como desdobramentos e perspectivas a serem seguidos a partir dos resultados obtidos até o momento.

2. Deposição Química

Como mencionado anteriormente no capítulo 1, nesse processo, a reação acontece catalisada pela superfície em determinadas condições de pH e de temperatura e os íons metálicos presentes na solução são reduzidos e depositados. A reação eletroquímica que descreve genericamente o processo de deposição química parte da redução de um íon metálico (Mallory, 1990):

na qual o metal reduzido (M^0) fica aderido à superfície.

Nota-se, portanto, que para ocorrer o fenômeno de deposição química é necessário que uma fonte de elétrons esteja presente na solução ou na superfície, o que significa uma reação de oxidação do tipo:

onde “red” é o agente redutor e “ox” é o produto da sua oxidação (Marques, 2003).

Além do sal que fornece os íons metálicos e do agente redutor, toda solução de deposição química possui agentes complexantes com a função de ligantes (“ligands”), responsáveis pela manutenção dos íons metálicos em solução nas paredes da célula de deposição. Também, eles têm a função de facilitar a dissolução de outros componentes como estabilizantes, surfactantes, assim como outros agentes com funções auxiliares no processo químico, para que o filme apresente características específicas, de acordo com a necessidade de cada aplicação particular (Marques, 2003).

No caso específico da deposição de cobre, os íons do metal da reação de redução são obtidos pela dissociação de um sal, geralmente sulfato de cobre (CuSO_4). Um agente redutor muito utilizado é o hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), resultando no seguinte processo eletroquímico:

+

O papel do redutor pode também ser exercido por outros agentes redutores como o borohidreto de sódio (NaBH_4), DMAB – dimetilamina borano ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$), fomaldeído (CH_3OH) ou hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$) (Marques,2003).

2.1 Deposição Química de Ligas

As características da deposição química (*electroless*) são influenciadas por diversos fatores incluindo a temperatura e o pH da solução de deposição. A quantidade de fósforo dentro da liga Ni-Cu-P determina se a estrutura depositada vai ser amorfa ou cristalina. Estudos anteriores mostraram que a estrutura cristalina Ni-Cu-P se torna amorfa quando a concentração de fósforo é maior que 7% em peso (Chen, 1999; Mallory,1990).

Nas soluções de deposição química, o cobre tem deposição preferencial em virtude do seu alto potencial de redução em relação ao níquel e fósforo (Chen, 1999). Portanto, a concentração de cobre em solução é um parâmetro de primeira ordem na reação de deposição por causa da grande diferença de potencial de redução (redox) entre Ni e Cu ($E_{\text{Red.Cu}} - E_{\text{Red.Ni}} \approx 1,1\text{V}$). A adição de CuSO_4 tende a suprimir a incorporação de fósforo o que acaba afetando a estrutura cristalina do filme Ni-Cu-P (Chen, 1999). A literatura sugere que a taxa atômica de Ni/Cu fique entre dois e cinco visando a obtenção de liga compatível com constantan (Chen, 1999). Isso é obtido usando uma solução (*electroless*) que tenha taxa atômica Ni/Cu de 115, um pH na faixa de 8,5 a 9,0 e temperatura entre 85 e 95°C. Como resultado, o filme apresentará estrutura amorfa quando a concentração de CuSO_4 estiver na

faixa de 0,1 a 0,4 g/l. Por outro lado, o filme se tornará cristalino para uma concentração de 0,5 g/l de CuSO_4 (Chen, 1999; Jones, 1992).

Quando não há reposição do sal de cobre durante o processo de deposição, a concentração de Cu é reduzida drasticamente após a primeira deposição (Chen, 1999).

A pureza dos metais depositados é garantida pelo fornecedor do componente químico e deve ser maior do que 99%. Os fatores que podem influenciar essa estimativa são: pureza da solução utilizada, limpeza do becker utilizado para a deposição, limpeza dos instrumentos utilizados e do ambiente onde é feito o processo (Hung, 1990).

2.2 Evolução do Hipofosfito na Reação

O comportamento do agente redutor e os mecanismos de oxidação do mesmo são fatores importantes no entendimento da dinâmica de uma reação de deposição química. O principal agente redutor para o níquel e o cobre é o hipofosfito de sódio e foi estabelecido um modelo para descrever a reação (Brenner, 1946).

Um modelo proposto por Riddel e Brenner, (Brenner, 1946) afirma que o metal (por exemplo, o níquel) é reduzido pelo hidrogênio atômico. A dissolução do hipofosfito em água resulta em átomos de hidrogênio que são adsorvidos na superfície catalítica e a seguir ocorre a redução do níquel. As reações são mostradas a seguir.

Nesse modelo observa-se também a reação de formação de hidrogênio gasoso que ocorre a partir dos átomos adsorvidos:

Um outro modelo proposto por Gutzeit (Gutzeit, 1959) complementa o modelo descrito anteriormente, afirmando que a formação do hidrogênio adsorvido é resultado da hidrogenização do hipofosfito. Essa reação ocorreria em duas etapas representadas pelas reações 2.9 e 2.10 a seguir:

Esse modelo também explica o fenômeno da incorporação de fósforo ao filme depositado através da reação:

2.3 Deposição Química sobre Superfícies de Silício

A deposição química de metais diretamente sobre o silício é influenciada por fatores cinéticos e termodinâmicos associados à reação de deposição (Marques, 2003).

Há dois mecanismos que são o resultado do consumo de átomos de silício da superfície para a deposição dos metais. No mecanismo de deslocamento direto, átomos de silício são deslocados da superfície através da reação com F^- , gerando os elétrons necessários para promover a deposição de metais. Nesse caso, para cada dois átomos de metal depositados, um átomo de silício é consumido de acordo com as reações de oxidação e redução representadas pelas equações 2.12 e 2.13, respectivamente.

O segundo mecanismo é chamado de deslocamento indireto no qual o metal, por exemplo, o cobre, pode se depositar sobre o silício consumindo átomos de silício da superfície (Mallory, 1990). Também é observado que para depositar um átomo de cobre é preciso consumir dois átomos de silício da superfície, conforme as reações 2.14, 2.15 e 2.16 (Mallory, 1990):

Os dois mecanismos anteriormente mencionados são auto-limitados pela espessura de filme crescido, ou seja, quando toda a superfície estiver recoberta com um filme suficientemente denso, não haverá mais átomos de Si para serem consumidos no sentido de fornecer elétrons para a deposição do metal, assim o filme pára de crescer como mostra a figura 2.1a. O mecanismo sem consumo de Si entra em ação, por exemplo, quando o hipofosfito de sódio é o agente redutor em solução. Nesse caso, o hipofosfito de sódio fornece os elétrons junto à superfície de deposição de forma que os átomos de metal continuam se depositando, propiciando o crescimento do filme como mostrado na figura 2.1b (Mallory, 1990).

Figura 2.1 - Comparação esquemática do crescimento dos filmes: (a) mecanismos de deslocamento direto ou indireto b) e mecanismo sem o consumo de Si.

2.4 O Papel dos Aditivos

Os componentes de uma solução que não são íons metálicos ou agentes redutores são chamados de aditivos. Os aditivos são divididos em dois grupos: os agentes complexantes e os estabilizadores.

Os agentes complexantes tem a função de prevenir contra a precipitação dos sais metálicos ou do hipofosfito, inibe a dissociação do metal pela redução da concentração de íons livres e protege contra variações bruscas do pH.

Os estabilizadores são usados para evitar a decomposição da solução de deposição. Em geral, são utilizados para aumentar a estabilidade temporal das soluções a fim de que possam ser reutilizadas por longos períodos (por exemplo, alguns dias). Os estabilizadores devem possuir uma compatibilidade com os demais componentes da solução para não afetar a reação principal de modo significativo. A concentração do estabilizante é um fator importante que pode inibir a reação por completo e, dependendo do componente utilizado, a sua concentração pode situar-se desde a faixa muito residual (0,10 ppm) (Mallory, 1990).

Os estabilizadores podem afetar a taxa de deposição, por desacelerar a reação como exemplificado na figura 2.2, onde é mostrado que a taxa de deposição pode diminuir bruscamente para uma dada concentração de estabilizante (Mallory, 1990).

Figura 2.2 - Curva do comportamento da taxa de deposição pela concentração de estabilizantes (Marques, 2003).

2.5 Deposição de Paládio como Ativador da Superfície

A ativação por deposição de paládio é feita para melhorar a taxa de deposição em superfícies não catalíticas, como é o caso do silício. O uso do paládio se deve à sua característica de elemento catalisador para a maioria das reações de deposição química (Skoog, 1996; Wolfe, 2002; Hong, 2003). Durante sua deposição, o paládio forma sítios que catalisam a deposição química de metal sobre a superfície ativada (Marques, 2003).

O processo baseado no mecanismo de deslocamento indireto (Marques, 2003) pode ser empregado para depositar sítios superficiais de Pd. A deposição ocorre pela remoção de átomos da superfície do silício através da reação de espécies F^- resultantes da dissociação de ácido fluorídrico (HF), descritas pelas reações:

Ambas as deposições, ativação por paládio e deposição química de metal, são processos de oxirredução ou deposição química. A figura 2.3 mostra a diferença existente entre a ativação da superfície pela deposição de paládio e a deposição química (*electroless*). No primeiro caso, (figura 2.3a), a geração de elétrons para a deposição do paládio ocorre pelo consumo de átomos de silício e ,no segundo caso, (figura 2.3b) os elétrons que promovem a deposição do metal são fornecidos pela própria solução.

Figura 2.3 - Deposição por deslocamento direto a) e por deposição química sem consumo de silício b)

3. TERMOMETRIA

3.1 Funcionamento do Termopar.

Ao fazer a junção de dois metais diferentes, por exemplo, cobre e liga *constantan*, uma força eletro-motriz é gerada e seu valor varia com a temperatura onde a junção se encontra (Gardner,1994).

A figura 3.1 mostra o esquema básico de um sensor de temperatura.

Figura 3.1 - Junção Cu/NiCu.

A junção dos dois materiais está em uma temperatura T_A enquanto que as junções de leitura estão numa temperatura constante de referência T_B . Um potencial termoelétrico ΔV_r é gerado entre as junções A e B. A tensão ΔV_r de circuito aberto depende da diferença de temperatura entre a junção (T_Q) e do ponto de referência (T_F) (Gardner,1994).

O coeficiente de “Seebeck” tem um valor específico para cada material em relação a platina. A definição do coeficiente de “Seebeck” é:

$$S_A = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.1)$$

Onde S_A é o coeficiente de “Seebeck”, ΔV_r é a diferença de potencial entre as junções e ΔT é diferença de temperatura entre as junções T_Q e T_F .

Um coeficiente “Seebeck” elevado para um dado material indica que o mesmo é mais sensível a mudanças de temperatura.

Para um dado termopar funcional é necessário ao menos dois metais para gerar a força eletromotriz. Nesse caso, a sensibilidade Termoelétrica é dada por:

$$S = S_B - S_A \quad (3.2)$$

Onde S_B e S_A são, respectivamente os coeficiente de “Seebeck” dos materiais B e A.

A força eletromotriz gerada por um termopar é dada por (Gardner,1994; Bajzek,2005):

$$\Delta V_r = (S_A - S_B) \Delta T \quad (3.3)$$

A Potência Termoelétrica é dada pela inclinação da reta obtida do gráfico da Força Eletromotriz (ΔV_r) em função da temperatura como segue:

$$\text{Potência Termoelétrica} = \frac{\Delta V_r}{\Delta T} \quad (3.4)$$

A potência termoelétrica assim descrita é igual à sensibilidade termoelétrica dada pela equação 3.2 (Gardner,1994).

A tabela 3.1 a seguir mostra como a característica termoelétrica varia conforme o material.

Tabela 3.1 - Coeficiente “Seebeck” de vários materiais em combinação com Platina em 0°C (32°F).

	Coeficiente “Seebeck”			Coeficiente “Seebeck”	
Material	$\mu V/^{\circ}C$	$\mu V/^{\circ}F$	Material	$\mu V/^{\circ}C$	$\mu V/^{\circ}F$
Bismuto	-72	-40	Cobre	+6,5	+3,6
Constantan	-35	-19,4	Ouro	+6,5	+3,6
Níquel	-15	-8,3	Tungstênio	+7,5	+4,2
Alumel	-13,6	-7,6	Nicrosil	+15,4	+8,6
Nisil	-10,7	-5,9	Ferro	+18,5	+10,3
Platina	0	0	Chromel	+25,8	+14,3
Mercúrio	+0,6	+0,3	Germânio	+300	+167
Carbono	+3	+1,7	Silício	+440	+244
Alumínio	+3,5	+1,9	Telurio	+500	+278
Chumbo	+4	+2,2	Selenium	+900	+500
Prata	+6,5	+3,6			

(Dally,1993).

Através da tabela 3.1 é possível determinar a sensibilidade ou potência termoeétrica (S) de um termopar composto por qualquer combinação de materiais, na temperatura de 0°C (32°F)

A sensibilidade para um termopar de cobre/*constantan* a 0°C (32°F), é dado por (Delatorre, 2003):

$$S = 6,5 - (-35) = 41,5 \mu V/^{\circ}C \quad (3.5)$$

O estudo realizado por Delatorre (2003) mostrou a sensibilidade para uma composição $Cu_{40}Ni_{60}$ / Si, quando a espessura do filme metálico era variada de 0 a 1,5 μm . O coeficiente termoeétrico tem um valor constante para espessura acima de 200 nm, abaixo disso há uma queda drástica indicando grande fuga de calor através do substrato.

Por outro lado, variando-se a composição da liga $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}$, a espessura do filme depositado e as condições de deposição como temperatura e pH da solução, obtém-se diferentes valores para o coeficiente de Seebeck (Park e Taya, 2004; Schepis, 1994).

A tabela 3.2 a seguir mostra a faixa de temperatura de operação, diferença de potencial de saída e sensibilidade para vários tipos de termopar (Dally, 1993).

Tabela 3.2 - Faixa de operação, tensão de saída e sensibilidade para vários tipos de termopares (Dally, 1993)

Tipo de Termopar	Faixa de Operação (°C)	Faixa de Operação (°F)	Faixa de Tensão (μV)	Sensibilidade (μV/°C)
Cobre-Constantan	-185 a 400	-300 a 750	-5,284 a 20,805	41,5
Ferro-Constantan	-185 a 870	-300 a 1600	-7,52 a 50,05	53,5
Chromel-Alumel	-185 a 1260	-300 a 2300	-5,51 a 51,05	39,4
Chromel-Constantan	0 a 980	32 a 1800	0 a 75,12	60,8
Nicrosil-Nisil	-270 a 1300	-450 a 2372	-4,345 a 47,502	26,1

Além do efeito Seebeck outro efeito termoelétrico básico que ocorre no termopar é o efeito Peltier.

O efeito Peltier ocorre quando há uma corrente fluindo no termopar. Para um determinado metal, a densidade de elétrons livres varia em função da temperatura. A direção em que a corrente flui determina se o calor é liberado ou absorvido. A taxa da troca de calor é proporcional à magnitude da corrente na junção. (Bajzek, 2005; Dally, 1993). A densidade de elétrons livres varia de

acordo com o material e o calor é gerado ou absorvido dependendo da direção da corrente que passa pela junção de dois metais, portanto, a direção da corrente determina se o calor é liberado ou absorvido.

3.2 Termopar Tipo T (Cobre – Constantan)

Foram desenvolvidas, na área de termopares, diversas combinações de pares de ligas metálicas com o intuito de se obter uma alta potência termoelétrica visando a maior detectabilidade possível pelos instrumentos de medição. Além disso, outras características foram desenvolvidas incluindo homogeneidade dos fios, resistência à corrosão, relação razoavelmente linear entre temperatura e tensão e maior vida útil, entre outras (Bajzek, 2005) .

Podemos dividir os termopares em três grupos:

- termopares de Base Metálica ou Básicos;
- termopares Nobres ou de Base de Platina;
- termopares Novos.

Os termopares de base metálica ou básicos são os termopares de maior uso industrial, em que os fios são de custo relativamente baixo e sua aplicação admite um limite de erro maior, dentre eles temos o termopar tipo T. As características do termopar tipo T são apresentadas a seguir:

3.2.1 Tipo T

- Composição: Cu (+) / Cu - Ni (-)

O lado negativo Cu - Ni é conhecido comercialmente como *Constantan*.

- Faixa de Utilização: -200 a 350°C

-Características:

Estes termopares são resistentes à corrosão em atmosferas úmidas e são adequados para medidas de temperaturas abaixo de zero. Seu uso no ar ou em ambientes oxidantes é limitado a um máximo de 350°C devido a oxidação do fio de cobre. Podem ser usados em atmosferas oxidantes

(excesso de oxigênio), redutoras (rica em hidrogênio, monóxido de carbono) e no vácuo (Bajzek, 2005).

- Identificação da polaridade:

O Cu (+) é avermelhado e o Cu - Ni (-), não.

- Aplicação:

Sua maior aplicação está em indústrias de refrigeração e ar condicionado e baixas temperaturas em geral.

Figura 3.2 - Curva padrão de resposta do termopar tipo T (Gardner, 1994).

A figura 3.2 mostra a curva padrão termoeletrica para o termopar tipo T da força eletromotriz (F.E.M.) ou tensão elétrica (ΔV_r ; veja figura 3.1) em função da temperatura e a Tabela 3.3 mostra os valores numéricos correspondentes. Nota-se que a mesma apresenta um comportamento linear da força eletromotriz em função da temperatura.

Tabela 3.3 - Pontos da curva padrão do termopar tipo T.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	F.E.M. (mV)
25	1,25
60	4
80	4,5
100	5,5
150	7,5
200	10

3.3 Matriz de Termopares de Filme Fino

Quando uma maior tensão de saída é desejada, um grupo de termopares pode ser ligado em série, sendo que a estrutura resultante é chamada de Termopilha. A figura 3.3 mostra um circuito básico de uma termopilha com quatro elementos idênticos. A tensão de saída é quatro vezes maior do que a de um único termopar (Gardner, 1994).

Figura 3.3 – Montagem básica de uma termopilha de quatro elementos.

Com o desenvolvimento das técnicas de microfabricação foram possíveis avanços na área de termopares de filme fino (TFTC: Thin Film Thermocouples). Um exemplo encontrado na literatura mostrado na figura 3.4 (Park, 2005) é o de uma matriz de 75 X 55 mm que possui 100 junções para monitoramento de temperatura em diversos pontos de uma superfície. Foi usada uma camada de nitreto de alumínio como isolante elétrico entre a matriz e o substrato de silício e os filmes de cobre e constantan foram depositados usando a técnica de *sputtering*.

Figura 3.4 – Proposta de Matriz (Park, 2005)

A junção de referência usada foi um recipiente com água gelada (aproximadamente a 0°C) distante do local de medição e conectada através de fios de cobre e constantan para manter as características do termopar tipo T.

Outro exemplo de aplicação de termopilha é como um detector de infravermelho, como é demonstrado por Heimann Sensor GmbH (Eick, 2008). É usado um substrato de silício com uma membrana de nitreto de silício (espessura aproximada de 1 μm) na superfície. Um grande número de termopares (por exemplo 200) são construídos na superfície usando técnicas de filmes finos. Eles são conectados em série a fim de se obter uma resposta termoelétrica maior. Os contatos “quentes” são construídos sobre a membrana enquanto que os contatos “frios” estão diretamente sobre o substrato de silício.

Quando a radiação infravermelha incide sobre o detector a membrana se aquece e se forma um gradiente de temperatura entre a membrana e o substrato. Essa diferença de temperatura gera uma resposta medida nos terminais de leitura (Eick, 2008). A figura 3.5 ilustra a estrutura 3D do sensor descrito.

Figura 3.5 – Ilustração de uma estrutura 3D de uma Termopilha (Forg, 2008).

A Heimann Sensor usou a estrutura ilustrada na figura 3.5 de termopilha para construir matrizes de sensores de 8x8 e 16x16 elementos. Matrizes de termopilhas são soluções competitivas em situações onde é preciso imagens térmicas do ambiente sem a necessidade de resoluções altas. Outras possíveis aplicações são controle de processos industriais e controle de ar condicionado (Forg, 2008). A figura 3.6 mostra imagens das matrizes de termopilhas de 8x8 e 16x16.

Figura 3.6 – Matrizes de termopilhas de 16x16 (esquerda) e 8x8 (direita) (Forg, 2008).

Os benefícios desta tecnologia são seu baixo custo, baixo consumo de energia e alta sensibilidade do sistema (Forg, 2008). Outro exemplo, é a construção de uma termopilha usando técnicas de microfabrição e microusinagem para construir um sensor capaz de medir diferentes grandezas tais como temperatura, pressão e umidade (Sin, 2013).

3.4 Influência do substrato de silício no funcionamento do termopar

O substrato de silício pode ser empregado como base para pares termoeletricos (Delatorre, 2003). O silício é conhecido por ser um material de alta potência termoeletrica. No trabalho de Delatorre (2003) foi estudada a influência do substrato de silício numa estrutura de $\text{Cu}_x\text{Ni}_{100-x} / \text{Si}$ e foi constatado que a termoeletricidade apresenta características constantes para filmes de espessuras grandes, com espessura de pelo menos 200 nm ou superior. Abaixo dessa espessura é observado um crescimento acentuado da influência do substrato de silício, chegando a valores característicos de silício puro, como visto na figura 3.7.

Figura 3.7 - Poder Termoeletrico ou potência termoeletrica x Espessura (Delatorre,2003).

Dessa forma, para filmes de qualquer liga com espessuras superiores a 200nm, pode-se desprezar a influência do substrato de acordo com Delatorre (2003).

Os dois materiais, o metal ou a liga, que formam o termopar constituem um elemento termoelétrico de duas camadas, numa estrutura planar em paralelo com o substrato de silício. O coeficiente ou potência termoelétrica equivalente (S_{eq}) apresentada na figura 3.7 considerando o efeito do substrato pode ser obtida a partir da expressão (Henri, 1992):

$$S_{eq} = \frac{h_{Si} \cdot \sigma_{Si} \cdot S_{Si} + h_{CuNi} \cdot \sigma_{CuNi} \cdot S_{CuNi}}{h_{Si} \cdot \sigma_{Si} + h_{CuNi} \cdot \sigma_{CuNi}} \quad (3.6)$$

Onde: S_{Si} é a potência termoelétrica do silício; S_{CuNi} é a potência termoelétrica da liga Cu – Ni (-39 $\mu\text{V/K}$); h_{Si} é a espessura do silício; h_{CuNi} é a espessura do filme da liga Cobre/Níquel; σ_{Si} é a condutividade elétrica do silício e σ_{CuNi} é a condutividade elétrica da liga Cobre/Níquel ($2,0 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

4. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo são expostos os procedimentos experimentais empregados na limpeza das lâminas de silício, deposição química “electroless”, construção e caracterização dos pares termoeletrônicos e simulações térmicas de estruturas de termopares.

4.1 Procedimentos de Limpeza das Lâminas de Silício

Foi empregado um procedimento de limpeza padrão das amostras de silício baseado em ácido sulfúrico (Piranha), em amônia (SC1-RCA), ácido clorídrico (SC2-RCA) e imersão final em ácido fluorídrico diluído (d-HF) (Santos 1996).

O procedimento de limpeza das lâminas de silício foi:

- enxágue em água deionizada (18 M Ω .cm) por 5 minutos;
- imersão em solução de ácido sulfúrico: 1 parte de H₂O: 2 partes de H₂SO₄ (98,08 g/l) por 10 minutos;
- enxágue em água deionizada (DI) (18 M Ω .cm) por 5 minutos;
- imersão em solução de ácido fluorídrico: 20 partes de H₂O (DI): 1 parte de HF(49%) por 1 minuto;
- enxágue em água deionizada (18 M Ω .cm) por 5 minutos;
- imersão em solução de hidróxido de amônia: 4 partes de H₂O(DI): 1H₂O₂(30%): 1 parte de NH₄OH (25%) aquecida a 70 °C por 10 minutos;
- enxágue em água deionizada (18 M Ω .cm) por 5 minutos;
- imersão em solução de ácido clorídrico: 4 partes de H₂O (DI): 1 parte de H₂O₂ (30%): 1 parte de HCl (36,06 g/l) aquecida a 70 °C por 10 minutos;
- enxágue em água deionizada (18 M Ω .cm) por 5 minutos;

- imersão em solução de ácido fluorídrico (20 H₂O:1HF) por 1 minuto;
- enxágüe em água deionizada (18 MΩ.cm) por 5 minutos.

4.2 Técnicas de Caracterização dos Filmes Finos

A técnica RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) foi utilizada para determinar a estequiometria dos filmes depositados. As condições gerais de medida foram, feixe de 60 (nA), carga de 80 (μC), tensão terminal de 1,084 (MV), campo de 3,372 (kGauss), bias de 70 (V), ângulo detecção de 60°, ângulo sólido de 0,78 (msr) e canal de 4,91 (keV) (Chu, 1978). Outra técnica utilizada para determinar a estequiometria do filme foi o espectrômetro de fluorescência de raios X que é um instrumento que determina quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos (Santos Filho, 1996).

Para a caracterização da morfologia do filme foram usadas as técnicas de Microscopia por Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (figura 4.1) com polarização de 10 KV, ampliação de 30K, spot de 3,0 e detector TLD para obtenção de vistas de superfície e medidas de espessuras. Para a medida de espessura dos filmes, o porta amostra do microscópio foi rotacionado em 90° graus em relação ao feixe de varredura, como é visto na figura 4.2 (Santos Filho, 1996).

Figura 4.1 - Condição do microscópio MEV para imageamento superficial.

Figura 4.2 - Condição do Microscópio MEV para imageamento transversal e determinação da espessura do filme.

Para a medida de resistência de folha dos filmes depositados foi utilizada a técnica de leitura por quatro pontas. Esta técnica consiste em quatro pontas de leitura equidistantes que entram em contato com o filme para leitura.

Uma corrente flui entre as pontas externas de leitura enquanto é medida a diferença de potencial entre as pontas internas (Ong, 1987).

Figura 4.3 - Diagrama da técnica de quatro pontas (Ong, 1987)

Se o diâmetro da lâmina de silício for muito maior em relação ao espaçamento das pontas de leitura, que é o caso deste estudo, então a resistência de folha é dada por (Ong, 1987):

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} = 4,53 \frac{V}{I} \quad (2.2)$$

Esta técnica é superior à leitura de tensão – corrente por dois pontos, pois não possui resistência de contato em série que afeta o valor medido (Ong, 1987).

Usando esta técnica foram medidos valores de resistência de folha para filmes depositados sem e com recozimento com diferentes valores de temperatura e tempo de recozimento.

4.3 Solução Química de Deposição

O estudo experimental da morfologia e da composição das ligas Cu-Ni-P consistiu na modificação da receita padrão empregada por Chen (1999) variando-se a concentração de cobre na faixa de 0,1 a 0,3 g/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A tabela 4.1 detalha a solução empregada ao longo do trabalho para deposição da liga Cu-Ni-P (Chen, 1999) variando-se o tempo de deposição.

Tabela 4.1 - Soluções químicas 1, 2 e 3 para deposição da liga Cu-Ni-P .

	Soluções Químicas	Tempo de Deposição
1	15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,1 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH ($\text{pH} \cong 8.0$), 80°C .	0-180s
2	15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,2 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH ($\text{pH} \cong 8.0$), 80°C .	0-180s
3	15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH ($\text{pH} \cong 8.0$), 80°C .	0-180s

Para deposição dos filmes de cobre, foi empregado o processo de deslocamento indireto descrito no capítulo 2, utilizando solução diluída de HF e sulfato de cobre ($0,625 \text{ M HF}$, $3,147 \cdot 10^{-3} \text{ M de } \text{CuSO}_4$). A solução, chamada de solução 4, usada para a deposição de cobre foi preparada como segue (Santos Filho, 1996):

- diluição de HF (49%) em H_2O na proporção 1 para 20;
- adição de 0,8 g/l de sulfato de cobre ($3,147 \cdot 10^{-3} \text{ M de } \text{CuSO}_4$);
- temperatura ambiente (25°C).

Na pré-ativação do silício, foi empregado o processo de deslocamento direto descrito no capítulo 2 utilizando solução diluída de HF e cloreto de paládio ($0,625 \text{ M HF}$, $1 \times 10^{-3} \text{ M de } \text{CuSO}_4$). A solução, chamada de solução 5, usada para ativação da superfície por paládio foi preparada como segue (Mallory, 1990):

- diluição de HF (49%) em H_2O na proporção 1 para 20;

- adição de 0,1 g/l de PdCl_2 ;
- temperatura ambiente (25°C).

4.4 Construção do par termoelétrico

Neste trabalho optou-se por termopares de cobre e liga cobre-níquel com aproximadamente 50% de Cu, que, de acordo com o que será descrito no capítulo 5, foi obtido pela solução desenvolvida. A construção dos pares termoelétricos foi feita sobre substratos de silício de formato retangular de dimensões grandes (3 cm X 8 cm) e as geometrias de Cu e Cu-Ni-P foram definidas aplicando-se cera apiezon como máscara para delimitar a área de deposição, seguindo as seguintes etapas:

- limpeza das lâminas de silício utilizando o procedimento descrito no item 4.1;
- aplicação do apiezon para definição da área de deposição do cobre;
- deposição do cobre através da solução 4 durante 600s;
- remoção do apiezon através de fervuras durante 5 min. em tricloroetileno, acetona e álcool isopropílico, respectivamente;
- nova aplicação de apiezon para definição da área de deposição da liga Cu-Ni-P;
- ativação da superfície por paládio, imergindo na solução 5 por 60 segundos;
- deposição da liga níquel/ cobre, imergindo na solução 2 por 180 segundos;
- remoção do apiezon;
- recozimento da liga por 30 minutos a 300°C em ambiente inerte.

Como mencionado, a deposição do cobre foi realizada seletivamente, por mascaramento por Apiezon, numa área em formato de “L”, como mostrada na figura 4.4.

Figura 4.4 - Área delimitada pela deposição do cobre e dimensões da região de deposição em “L”.

A figura 4.5 mostra a área delimitada em forma em “L” onde foi feita a ativação da superfície por paládio e a deposição da liga Cu.Ni.P.

Figura 4.5 - Área delimitada pela deposição da liga níquel-cobre e dimensões da região de deposição em “L”.

É importante observar que parte da área de cobre foi selecionada também para a deposição da liga, formando assim a área da junção do termopar, como é mostrado na figura 4.6. Na etapa de ativação por paládio, apenas a região exposta do cobre e do silício entra em contato com a solução de ativação.

Figura 4.6 – Junção Cu/Cu-Ni-P construída sobre substrato de silício.

4.5 Caracterização do Par Termoelétrico

A figura 4.7 a seguir mostra a estrutura do par termoelétrico montado sobre placas quente e fria.

Figura 4.7 - Representação da construção do termopar implementado sobre uma placa quente com temperatura variável na faixa de 25 a 200°C e uma placa fria mantida na temperatura de 24°C.

A leitura termoelétrica foi feita utilizando um prato “quente” (*hot plate*) sobre o qual a junção do termopar de Cu e Cu-Ni-P foi posicionada. Fios de Cu foram colados com cola de carbono sobre as regiões de Cu e Cu.Ni.P que ficaram sobre as regiões frias de forma a possibilitar a medida ΔV entre os terminais do termopar através de um multímetro digital.

4.6 Medida do poder termoelétrico dos filmes de Cu-Ni-P

A figura 4.8 mostra montagem empregada na medida do poder termoelétrico dos filmes Cu-Ni-P (Delatorre, 2003). Nesta figura observa-se um ponto de referência mantido em uma temperatura baixa de referência (24°C)

utilizando uma placa fria, e outro ponto com uma temperatura controlável na faixa de 50 a 200 °C com passo de 2°C, utilizando uma placa quente.

Figura 4.8 – Sistema de medidas para obtenção do poder termoelétrico dos filmes Cu-Ni-P

O poder termoelétrico absoluto S dos filmes Cu-Ni-P foi calculado utilizando a equação 4.1 indicada a seguir (Delatorre, 2003):

$$S(T_{av}) = -\frac{V_a - V_d}{T_Q - T_F} + S_{NiCr}(T_{av}) = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + S_{NiCr}(T_{av}) \quad (4.1)$$

Onde,

$$T_{av} = \frac{T_Q + T_F}{2}$$

e S_{NiCr} é o poder termoelétrico do NiCr(10%) como função da temperatura, conforme reportado na literatura (Ahmad, 1974).

4.7 Simulações Térmicas das Estruturas

As simulações para determinar condução térmica interna das estruturas de termopares propostas neste trabalho foram feitas com os *softwares* ADINA® e ANSYS® (Moaveni, 2008)

O *software* ANSYS é uma ferramenta que fornece simulações de diversas áreas da física (elétrica, térmica, mecânica e etc.), sendo amplamente usada para projetos de engenharia de alto nível, utilizando o método de elementos finitos (Moaveni, 2008).

A simulação utilizando o programa ADINA foi feita na escola Politécnica da Universidade de São Paulo no departamento de engenharia naval e as simulações utilizando o programa ANSYS foram feitas na Technische Universität Dresden, Alemanha, no Institut für Festkörperelektronik – IFE (Laboratório de Eletrônica de Estado Sólido), que é um dos doze laboratórios do departamento de engenharia elétrica e computação da universidade. O IFE é dedicado a pesquisa nas áreas de eletrônica e microeletrônica incluindo pesquisas de novos materiais, arquitetura e simulação de diversos sensores, entre eles o térmico.

O método de elementos finitos é um procedimento matemático que pode ser utilizado para solucionar diversos problemas nas engenharias, por exemplo, análises de estresse mecânico, condução térmica e eletromagnetismo. A origem do método de elementos finitos vem do início de 1900 quando houve a modelagem das características elásticas de um material através de barras elásticas (Moaveni, 2008). Entretanto, Courant (1943) é creditado como a primeira pessoa a desenvolver o método utilizando a interpolação de polinômios em subregiões triangulares para investigar problemas de torção de um objeto (Moaveni, 2008).

Neste trabalho é usado o software ANSYS v.11 para obter o gradiente de temperatura interno de estruturas de termopares que podem ser construídos utilizando técnicas de microeletrônica.

5. Resultados Experimentais e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais sobre a obtenção e caracterização de junções Cu/Cu-Ni-P obtidas através de um processo alternativo de baixo custo.

5.1 Caracterização da deposição química de Cu e da liga Cu-Ni-P

As deposições de cobre puro foram feitas após limpeza química padrão como descrito no capítulo 4. A análise da espessura e estequiometria dos filmes depositados de cobre e de ligas Cu-Ni-P foram feitas através dos espectros levantados pela técnica RBS e do *software* para ajuste dos espectros RBS, o programa SIMRA v.6 (Mayer, 1997).

Figura 5.1 - Espectro RBS do filme obtido utilizando-se a solução 2 (pontos experimentais ligados através da curva em vermelho) juntamente com a curva simulada através do programa SIMRA (curva em azul); ($E=3,2$ MeV).

A deposição de cobre foi feita através da imersão das amostra na “solução 5” durante 5min. (veja item 4.3) resultando em espessura de aproximadamente 220 nm. A figura 5.1 ilustra o espectro RBS do filme de cobre puro obtido para um feixe incidente de He^+ com energia de 3,2 MeV.

O espectro RBS típico ilustrado na figura 5.1 (interpretação de canal e contagem de acordo com Chu (1978)) confirma que houve um recobrimento da superfície por um filme de cobre puro e a presença de oxigênio interfacial entre o filme de cobre e o substrato de silício, devido ao processo concomitante de oxidação do silício durante a deposição de cobre assistida pelo consumo de silício (Santos Filho, 1996).

As deposições da liga de Cu-Ni-P foram feitas variando-se a concentração do sulfato de cobre de 0,1 a 0,3 g/l na solução proposta por Chen (1999) (veja soluções 1, 2 e 3 no item 4.3). As lâminas de silício passaram por procedimento de limpeza padrão (item 4.1) e a seguir foi feita ativação da superfície, pela solução 4 (veja item 4.3).

A tabela 5.1 é uma repetição da tabela 4.1. Julgamos importante repeti-la visando relembrar as condições experimentais empregadas na obtenção das ligas Cu-Ni-P.

Tabela 5.1 - Soluções químicas 1, 2 e 3 para deposição da liga Cu-Ni-P.

Solução Química		Tempo de Deposição
1	15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH ($\text{pH} \cong 8.0$), 80°C .	0-180 s
2	15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.2 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH ($\text{pH} \cong 8.0$), 80°C .	0-180 s
3	15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH ($\text{pH} \cong 8.0$), 80°C .	0-180 s

Foram depositados diversas espessuras para as soluções químicas 1, 2 e 3 resultando em taxa de deposição aproximadamente de 160nm/min para todas as soluções e para tempos variando na faixa de 0 a 180s. Escolhemos o limite superior de tempo para efetuar as deposições que resultaram em espessura de aproximadamente 500nm para as soluções 1, 2 e 3. A escolha dessa espessura baseou-se no fato do substrato não ter influência apreciável nas características termoeletricas do material para espessuras acima de 200nm, conforme o critério estabelecido no item 4.3 dos procedimentos experimentais.

A figura 5.2 a seguir ilustra o espectro RBS obtido para a liga Cu-Ni-P obtida através da solução 3 e tempo de imersão de 180s. A simulação através do programa SIMNRA (Mayer, 1997) possibilitou a obtenção da espessura aproximada do filme depositado ($\approx 500\text{nm}$).

Figura 5.2 - Espectro RBS após deposição utilizando a solução 3 juntamente com as respectiva curva simulada; ($E = 3,2 \text{ MeV}$).

Nas análises RBS, a energia empregada para o feixe incidente de partículas foi de 3.2 MeV com o objetivo de diferenciar as massas atômicas dos átomos de níquel e cobre cujos valores são próximos. A utilização de energia superior a 3 MeV permitiu aumentar a resolução entre os “canais” (eixo X na figura 5.2) para massas atômicas próximas resultando na identificação clara dos sinais de cobre e níquel e ao mesmo tempo permitiu fazer o ajuste da curva simulada com precisão melhor do que 5% através do programa SIMRA (veja figura 5.2).

Como resultado das análises RBS e simulações SIMRA, a tabela 5.2 foi montada e mostra as porcentagens atômicas de Cu, Ni e P obtidas através das soluções 1, 2 e 3, após a imersão das amostras durante 180s. Todas as amostras foram previamente pré-ativadas com paládio durante 60s através da solução 4 (veja item 4.3). Observa-se que o aumento da concentração de sulfato de cobre de 0,1g/l para 0,2g/l em solução tende a aumentar a porcentagem atômica de cobre, concomitantemente com a diminuição da porcentagem atômica de níquel. Por outro lado, com o aumento da concentração de sulfato de cobre de 0,2g/l para 0,3g/l, observou-se um comportamento contrário que foi o aumento da concentração de níquel e diminuição da concentração de cobre. Por outro lado, a concentração de fósforo não mudou substancialmente ficando na faixa de 20-25 %at.

Tabela 5.2 – Concentrações atômicas de Ni,Cu e P.

Solução	Ni	Cu	P
1	76 %at.	4 %at.	20 %at.
2	20 %at.	55 %at.	25 %at.
3	40 %at.	40 %at.	20 %at.

Os ensaios apresentados na tabela 5.2 foram realizados pela primeira vez sobre substratos de silício pré-ativados com paládio. No estudo de Chen et al. (1994), as soluções 1, 2 e 3 foram utilizadas para deposição sobre

substratos de alumínio com um comportamento da evolução das concentrações de Ni e Cu muito similar ao que foi apresentado na tabela 5.2.

As análises de difração de raios X realizadas nos filmes indicaram uma estrutura amorfa para os depósitos de Ni-Cu-P sobre substratos de silício mesmo para recozimentos realizados até 190 °C para tempos de 3 a 10 min. Foram encontrados nos espectros de difração picos quase indeléveis que poderiam ser associados às fases de Ni e P em concentrações muito residuais.

Para dar continuidade aos experimentos visando a construção de termopares, os filmes obtidos através da solução 3 com concentrações idênticas de níquel e cobre ($\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{P}_{0,2}$) foram os escolhidos pela semelhança ao material constantan apesar da concentração apreciável de fósforo (20-25 %at). O efeito dessa concentração elevada de fósforo nas propriedades termoelétricas serão analisadas ao longo do capítulo.

Para a caracterização morfológica do filme obtido através da imersão na solução 3 durante 180s, foram empregadas as técnicas de Microscopia por Força Atômica (AFM) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As amostras foram recozidas nas temperaturas de 100, 150 e 190°C para tempos de 3, 5 e 10 min. sobre uma placa quente em ambiente atmosférico para aumentar a aderência dos filmes sobre silício e avaliar sua influência na morfologia interna e superficial dos filmes de Cu-Ni-P. A figura 5.3 a seguir mostra as imagens MEV agrupadas nas três temperaturas e nos três tempos de imersão mencionados, incluindo a amostra sem recozimento. Também, foi tomado o cuidado de utilizar todas as imagens na mesma escala.

amostra sem recozimento

Tempo de Recozimento

3 minutos

5 min

10 min

Temperatura de Recozimento

100°C

150°C

190°C

Figura 5.3 - Imagens MEV obtidas para temperaturas de recozimento de 100, 150 e 190°C e tempos de recozimento de 3, 5 e 10min (9 Imagens no total).

Observa-se na figura 5.3 que as amostras com filmes sem recozimento ou com menor tempo de recozimento apresentam grãos definidos na faixa de 0,05 a 0,20 μ m e um recobrimento não uniforme da superfície onde as áreas escuras indicam regiões não recobertas. Observamos com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo de recozimento que houve melhora substancial na homogeneidade dos filmes e na diminuição também substancial das áreas escuras não recobertas. Tais observações podem ser atribuídas à difusão lateral dos elementos presentes nas amostras (Ni, Cu e P) com o concomitante aumento do tamanho médio dos grãos para até cerca de 0,4 μ m na temperatura de 100°C por 10min ou na de 150°C para tempos de 3 e 5min. Por outro lado, na temperatura de 190°C ocorre coalescência dos grãos maiores para tempos de recozimento na faixa de 3 a 10min e na temperatura de 150°C para tempo de 10min, ficando a superfície menos rugosa, fatos esses que serão corroborados nas análises transversais com MEV que serão mostradas a seguir.

As análise com o MEV também foram empregadas para visualizar os filmes transversalmente ao longo de sua profundidade, para determinar a espessura dos filmes depositados e analisar a influência do recozimento no valor das mesmas.

Figura 5.4 - Imagens MEV em perfil para filmes sem recozimento (a); recozido em 100°C por 10 min (b); 150°C por 10 min (c); 190°C por 10 min (d).

Comparando-se os valores da espessura do filme sem recozimento fig.5.4(a) com as espessuras mostradas nas figs. 5.4(b), 5.4(c) e 5.4(d) podemos observar que a mesma não é influenciada substancialmente pelo processo de recozimento do filme. A espessura resultante dos filmes depositados apresenta em média um valor de $(540 \pm 30)\text{nm}$ a qual, conforme mencionado no ítem 3.4, atende o critério para que não haja influência do substrato nas características termoeletrônicas do filme fino.

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi empregada para obter a rugosidade média quadrática (ou desvio médio quadrático) dos filmes

nas diversas condições de recozimento. A figura 5.5 ilustra a imagem AFM 3D para o filmes crescido de acordo com a solução 3 após imersão durante 180s.

Figura 5.5 - Imagem AFM 3D da superfície do filme obtido através da solução 3 após imersão durante 180s.

A análise indicada na figura 5.5 foi realizada em uma região homogênea típica de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ da amostra não recozida obtida através da solução 3 após imersão durante 180s. Como resultado, o valor de rugosidade média quadrática (RMS) resultou em um valor típico de 41,0 nm RMS. Após os recozimento de 190°C por 10min., a rugosidade média quadrática caiu para 19,0 nm RMS o que corrobora com a diminuição dos tamanhos de grão conforme estabelecido através das análises MEV.

5.2 Obtenção da resistividade a partir da resistência de folha

Para medir a resistência de folha dos filmes depositados foi utilizada a técnica de quatro pontas (Ong, 1987). A resistividade dos filmes foram obtidas através do produto da resistência de folha pelas espessuras dos filmes conforme descrito no capítulo 4 (Procedimentos Experimentais). Foram medidos os valores de resistência de folha para filmes depositados com e sem

recozimento para diferentes temperaturas e tempos de recozimento. Em seguida, foram obtidas as resistividades dos filmes multiplicando-se as resistências de folha pelas espessuras correspondentes. A figura 5.6 mostra os valores da resistividade resultante para os filmes recozidos em 100, 150 e 190°C para tempos de deposição na faixa de 3 a 10 min.

Figura 5.6 - Resistividade em função do tempo de recozimento para as temperaturas de 100, 150 e 190°C.

De forma geral, com o aumento da temperatura, verificou-se o aumento do tamanho médio de grão ou de coalescência dos mesmos, através de movimentos migratórios (difusão) dos átomos (veja figura 5.3 e 5.4). Como resultado desse processo, modifica-se a porosidade e a compactação das camadas o que pode resultar em alteração da resistividade. Como reportado na literatura, a diminuição da porosidade pode promover a diminuição da resistividade assim com o aumento do tamanho de grão pode promover em alguns casos o aumento da resistividade (Sze, 1983).

Na temperatura de 100°C, observa-se, na figura 5.6, que a resistividade inicialmente cai para um valor mínimo (51,3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$), possivelmente devido à diminuição da porosidade e melhora na compactação, e aumenta quando passamos de 3min. para 5min., possivelmente devido ao aumento das áreas

escuras não recobertas e ao aumento do tamanho médio dos grãos conforme foi mostrado na figura 5.3. Já na maior temperatura de 190°C, a notória diminuição da porosidade e o aumento na compactação, conforme observado nas figuras 5.3 e 5.4, deve estar promovendo a diminuição no valor da resistividade que caiu para 49,5 $\mu\Omega$.cm após recozimento de 10min. Por outro lado, esse valor obtido é cerca de 20% maior do que os valores reportados para ligas CuNi com iguais concentrações de Cu e Ni (Ahmad, 1974).

5.3 Medidas Termoelétricas

5.3.1 Medida do poder termoelétrico do filme Cu-Ni-P

Utilizando o procedimento descrito no item 4.5, extraímos o poder termoelétrico dos filmes Cu-Ni-P. A figura 5.7 mostra um passo intermediário, que foi a extração da diferença de potencial F.E.M. $= (V_Q - V_F)$ medida no filme Cu-Ni-P, entre o ponto quente e o ponto frio, em função da temperatura da placa quente (T_Q), utilizando a montagem indicada na figura 4.8.

Figura 5.7 - Diferença de potencial F.E.M. $= (V_Q - V_F)$ medida no filme Cu-Ni-P entre o ponto quente e o ponto frio em função da temperatura da placa quente (T_Q).

A curva típica indicada na figura 5.7 foi obtida para um filme $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$ depositado através da solução 3 durante 180s e recozido a 190°C por 10 min.

Figura 5.8 – Poder termoelétrico $S(T_{av})$ em função da temperatura média (T_{av}) para o filme $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$ depositado através da solução 3 durante 180s e recozido a 190°C por 10 min.

O poder termoelétrico ilustrado na figura 5.8 variou de cerca de -78 a $-53 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ para temperaturas na faixa de 35°C a 110°C para filmes de $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$. Comparando com os valores reportados na literatura para filmes $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$, observa-se variação do poder termoelétrico de cerca de -42 a $-52 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (Ahmad, 1974), ou seja, o composto ternário Cu-Ni-P apresentou maiores valores absolutos de poder termoelétrico para temperaturas mais baixas (até cerca de 80°C) e valores semelhantes para temperaturas mais altas na faixa de 80 a 135°C . Tais diferenças de comportamento podem ser atribuídas as mudanças morfológicas e estruturais promovidas pela presença do fósforo. Nesse caso, a resistividade resultou maior do que os valores reportados na literatura sendo que o seu aumento está diretamente correlacionada com o aumento do poder termoelétrico (Ahmad, 1974).

5.3.2 Obtenção da sensibilidade termoelétrica da junção Cu/Cu-Ni-P

Para obter a sensibilidade ou potência termoelétrica do termopar Cu/Cu_{0.4}Ni_{0.4}P_{0.2}, o mesmo foi construído de acordo com a montagem mostrada na figura 5.9 e o procedimento descrito no item 4.4 dos procedimentos experimentais. A junção foi previamente sinterizada na temperatura de 190°C durante 180s.

Figura 5.9 - Diagrama esquemático do termopar montado sobre uma placa quente com temperatura variável na faixa de 25 a 200°C e uma placa fria mantida na temperatura de 24°C.

Com a montagem indicada na figura 5.9, foi inicialmente levantada a curva da força eletromotriz (F.E.M.) x temperatura tanto em um ciclo inicial de aquecimento como em outro ciclo seguinte de resfriamento. Para o levantamento de cada ponto, foi esperada a estabilização da temperatura e da força eletromotriz (esperou-se cerca de 5 min. para completa estabilização na leitura de medida em cada ponto).

Figura 5.10 - Força eletromotriz (F.E.M.) x temperatura tanto em um ciclo inicial de aquecimento como em outro ciclo seguinte de resfriamento e utilizando um termopar típico Cu/ Cu_{0.4}Ni_{0.4}P_{0.2}.

As diferenças de valores verificadas nas leituras obtidas a partir do aquecimento e resfriamento, são provavelmente causadas pela transferência de calor da região quente para a região fria assim resultando em interferências na leitura termoelétrica. Para se obter uma curva comportamental foi necessário ajustar uma curva média sobre os valores obtidos entre o aquecimento e o resfriamento, como pode ser visto na figura 5.10.

A partir dos pontos correspondentes aos ciclos de aquecimento e resfriamento, foi ajustado um polinômio do segundo grau que descreve a curva média representada na figura 5.10 e que é dada por:

$$\text{F.E.M.} = -3 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,093 \cdot T - 1,047 \text{ (mV)} \quad (5.1)$$

Onde: F.E.M. é a tensão termoelétrica do termopar e T é a temperatura em graus Celsius.

Derivando a equação (5.1), obtemos a sensibilidade do par termoelétrico ou a potência termoelétrica que resultou em um valor médio de aproximadamente $(86 \pm 6) \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Este valor obtido para a faixa de 25 a 200°C é muito próximo dos valores reportados na literatura para termopares Cu/CuNi (Delatorre, 2003).

A figura 5.11 apresenta alguns pontos da derivada da equação 5.1, onde observa-se que a sensibilidade ou potência termoelétrica varia na faixa de cerca de 90 a 80 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ para temperaturas na faixa de 25 a 200°C.

Figura 5.11 - Sensibilidade termoelétrica em função da temperatura.

É importante destacar que a sensibilidade termoelétrica para a montagem apresentada é aproximadamente constante. Sendo assim, o termopar construído apresentou um comportamento aproximadamente linear da tensão termoelétrica medida com a temperatura.

6. Simulações Térmicas

A figura 6.1a mostra a estrutura típica de um radiômetro térmico (Kidd, 1995) a qual também permite a medida de fluxo de calor, onde temos uma junção quente sobre a face onde incide a radiação e uma junção de referência na face oposta protegida por um isolante térmico com o objetivo de mantê-la numa condição fria. A estrutura apresentada baseia-se em estruturas empregadas para medir o gradiente de temperatura entre dois locais distintos, também chamada medida de temperatura diferencial, a qual é influenciada pelas propriedades do material empregado como substrato (Kidd, 1995). O presente trabalho tem como proposta a utilização do silício como material de substrato e a utilização das técnicas de microfabricação em silício para produzir radiômetros térmicos de baixo custo. A seguir, apresentaremos um estudo baseado em simulações térmicas a fim de mostrar a viabilidade de se fabricar radiômetros térmicos utilizando silício como material de substrato.

Usando o programa ADINA (BATHE, 1995), foi feita uma simulação da propagação de calor na estrutura mostrada na figura 6.1a utilizando valores de capacidade térmica, condutância térmica e densidade típicos das camadas utilizadas (veja figura 6.1a), conforme indicado no Apêndice A. O resultado é mostrado na figura 6.1b. A estrutura é feita em um bloco de silício de $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$, a cavidade que transpassa verticalmente o substrato tem $80\mu\text{m}$ de largura sendo que uma fonte de calor, de 250°C , incide diretamente sobre a superfície superior da estrutura enquanto que a superfície inferior está em temperatura constante de 25°C , que funciona como um sorvedouro de calor em temperatura constante. Um isolante térmico, neste caso foi usado óxido de silício, foi colocado na face superior e alinhado sobre a região de referência, a fim de diminuir a influência da radiação de calor externa na junção de referência.

Figura 6.1a – Estrutura 3D proposta para uma termopilha com duas junções.

Figura 6.1b – Simulação da propagação de calor na estrutura 3D proposta.

O gradiente de temperatura interno da estrutura se estabiliza num tempo inferior a 10^{-3} segundo, o que é um resultado satisfatório para aplicações em radiometria térmica onde as medições estáticas são feitas em tempos substancialmente maiores (Kidd, 1995). Por outro lado, observa-se para essa estrutura que o uso de um isolante térmico não protege a região de referência devido ao fato do calor se propagar rapidamente a partir das regiões não protegidas. Tal fato deve-se à alta condução térmica do silício.

A seguir, a estrutura de termopilha proposta para radiometria térmica foi também simulada termicamente utilizando o programa ANSYS que é uma ferramenta multidisciplinar que possibilita simulações usando a teoria de elementos finitos para modelagem e cálculos (Moaveni, 2008).

A estrutura simulada com o ANSYS está mostrada na figura 6.2 e é essencialmente a mesma estrutura já mostrada na figura 6.1a sem a presença da camada de isolante térmico. Inicialmente foram feitas variações da espessura dos filmes metálicos de $1\mu\text{m}$ a $50\mu\text{m}$ e foram simulados diferentes valores de temperatura na junção quente e na junção de referência (fria).

Figura 6.2 – Estrutura 3D de uma termopilha com duas junções sem a camada de isolante térmico sobre a junção de referência.

Figura 6.3 – Visão transversal da estrutura de termopilha proposta.

A estrutura foi modelada e os materiais que a compõem foram especificados com os seus valores de capacidade térmica, condutância térmica e densidade típicos indicados no Apêndice A. A estrutura foi feita em um bloco de silício de 300µm de comprimento e 300µm de profundidade com filmes metálicos de Cu e NiCu (níquel(50%)-cobre(50%)) com espessura variável depositadas sobre as duas faces da estrutura, conforme indicado na Figura 6.3 (os contornos em cor rosa é a convenção empregada para indicar onde a temperatura fica constante). A cavidade que transpassa verticalmente o substrato tem 50µm de largura. As figuras 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7 mostram a estrutura com os filmes metálicos de Cu e NiCu com espessuras de 1µm, 10µm e 50µm, respectivamente, mantendo-se constantes as temperaturas nas junções quente e de referência. Para a região de referência foram fixadas as temperaturas de 25, 50, 100 e 180 °C e na região quente foram fixadas temperaturas de 50, 100, 150 e 200 °C.

Figura 6.4 – Distribuições de temperatura, fixando-se em 25°C a temperatura na região da junção de referência. As temperaturas do contorno superior foram, respectivamente, 100, 150 e 200°C e as espessuras dos filmes de Cu e CuNi foram, respectivamente, 1, 10 e 50 μm .

Figura 6.5 - Distribuições de temperatura, fixando-se em 50°C a temperatura na região da junção de referência. As temperaturas do contorno superior foram, respectivamente, 100, 150 e 200°C e as espessuras dos filmes de Cu e CuNi foram, respectivamente, 1, 10 e 50μm.

Figura 6.6 - Distribuições de temperatura, fixando-se em 100°C a temperatura na região da junção de referência. As temperaturas do contorno superior foram, respectivamente, 150 e 200°C e as espessuras dos filmes de Cu e CuNi foram, respectivamente, 1, 10 e 50μm.

Figura 6.7 - Distribuições de temperatura, fixando-se em 180°C a temperatura na região da junção de referência. A temperatura do contorno superior foi de 200°C.

De acordo com as simulações mostradas até agora, observa-se que a espessura dos filmes depositados praticamente não interferem no perfil do gradiente térmico interno da estrutura, ou seja, havendo uma diferença de temperatura entre as junções, o perfil interno da distribuição de temperaturas não sofre influência substancial das espessuras dos filmes de Cu e CuNi.

A seguir, é mostrado na figura 6.8, a distribuição de temperatura para a mesma estrutura com filmes depositados de níquel-cobre na face superior e cobre/níquel-cobre na face inferior, todos com espessura de 500 nm. As simulações foram feitas com a temperatura na junção de referência constante de 25 °C e a temperatura na junção quente de 50, 100, 150 e 200 °C, respectivamente.

Figura 6.8 – continua na próxima página.

Figura 6.8 – continua na próxima página.

Figura 6.8 - Distribuição de temperatura na estrutura da termopilha para diferentes valores de temperatura na região quente e temperatura no contorno da região fria fixa em 25°C..

Observa-se pelos resultados que a distribuição interna de temperatura na estrutura da termopilha sempre apresenta perfil bem definido quando a temperatura da face inferior é mantida fixa em 25°C e a temperatura na face superior é variada na faixa de 50 a 200°C. Isto significa que mantendo-se a junção de referência em uma temperatura constante, o perfil de temperatura é fixo e bem definido para uma dada temperatura na junção quente.

Para uma melhor visualização, o resultado de simulação mostrado na figura 6.9 destaca uma ampliação da distribuição de temperatura na região onde a temperatura varia na faixa de 141.7 a 161.1°C.

Figura 6.9 – Detalhe da distribuição de temperatura na região onde a temperatura varia na faixa de 141.7 a 161.1°C.

Um próximo passo importante foi o de adicionar um dissipador de alumínio posicionado no lado inferior da estrutura da termopilha. O dissipador escolhido tinha 150 μ m de espessura e estava em contato direto com toda a superfície onde se encontra a junção de referência. A introdução de um dissipador de calor sobre a junção de referência foi feita com o objetivo de simular a influência do mesmo na distribuição interna de temperatura da estrutura. Para essas simulações, as temperaturas empregadas nas junções quentes foram de 25, 50, 100, 150 e 200°C, enquanto que a face inferior do dissipador de alumínio foi mantida em 0°C. A figura 6.10 mostra as distribuições de temperatura para os diferentes valores de temperatura empregados na região de junção quente.

Figura 6.10 – continua na próxima página.

Figura 6.10 – continua na próxima página.

Figura 6.10 – Distribuição de temperatura ao longo da profundidade para as diferentes temperaturas empregadas na região de junção quente.

Pelos resultados apresentados, pode-se concluir que mesmo utilizando um dissipador de alumínio na região da junção de referência, a temperatura na região de referência se altera em função da temperatura na região quente. A Tabela 6.1 detalha a evolução da temperatura na junção de referência para diferentes temperaturas na face inferior do dissipador de alumínio. Especificamente, a temperatura na junção de referência varia na faixa de ~5 a ~33°C quando a temperatura na face inferior do alumínio é mantida em 0°C e a temperatura na junção quente varia na faixa de 25 a 200°C . Essa situação descrita não é satisfatória pois, para uma aplicação em radiometria térmica, a região de referência deveria estar em uma temperatura aproximadamente constante (Kidd, 1995). A variação apreciável observada na temperatura da junção de referência pode ser atribuída à alta condutância térmica do silício na estrutura.

Tabela 6.1 - Evolução da temperatura na junção de referência em função da temperatura da junção quente.

Temperatura na face inferior do alumínio (°C).	Temperatura na junção quente (°C).	Temperatura na junção de referência (°C).
0	25	5.55
0	50	11.11
0	100	22.22
0	150	33.33
0	200	44.44
25	50	30.55
25	100	41.66
25	150	52.77
25	200	63.88
50	100	61.11
50	150	72.22
50	200	83.33
100	150	111.11
100	200	122.11
150	200	161.11

Apesar da variação apreciável de temperatura na junção de referência, conforme mostrado na Tabela 6.1, é possível também concluir que para cada aumento de 50°C na temperatura da junção quente, ocorre um acréscimo de de cerca de $11,1^{\circ}\text{C}$ na temperatura da região de referência. Isto significa que o gradiente de temperatura entre as duas junções aumenta linearmente com o aumento de temperatura na junção quente.

Por outro lado, para proporcionar menor influência da temperatura da região quente sobre a região fria, podemos adicionar uma cavidade (“gap”) de ar abaixo da região quente da estrutura. Como o ar tem uma condutância térmica 50 vezes menor que a do silício, cria-se uma “barreira” que diminui a troca de calor entre a junção quente e a junção de referência (junção fria). A figura 6.12 mostra a estrutura proposta utilizando uma cavidade de ar.

Figura 6.12 – Proposta de estrutura de uma termopilha com duas junções separadas por uma cavidade de ar.

Para demonstrar o conceito, foi empregada uma cavidade em uma extensa região de 80 µm de largura e 290 µm de altura, dentro da estrutura de 300 X 300 µm da termopilha. Assim como no caso das simulações anteriores, inicialmente adotamos a temperatura na região de referência com valor de 25°C , enquanto que a temperatura na junção quente foi variada na faixa de 50 a 200°C .

Figura 6.13 – continua na próxima página.

Figura 6.13 – Estrutura de uma termopilha com as duas junções separadas por uma cavidade de ar – distribuição de temperatura ao longo da profundidade para as diversas temperaturas na região quente (50, 100, 150 e 200°C).

Observa-se pelos resultados que o gradiente de temperatura interno da estrutura sempre apresenta perfil bem definido quando a temperatura da face inferior é mantida fixa em 25°C e varia-se a temperatura na face superior na faixa de 50 a 200°C. Isto significa que mantendo-se a junção de referência em uma temperatura constante, o perfil de temperatura é fixo e bem definido para uma dada temperatura na junção quente. Por outro lado, observa-se na região de cavidade com ar que a distribuição de temperatura apresenta linhas de temperatura constante tendendo a aprofundar-se, isto é, as temperaturas mais altas tendem a ficar mais distantes da junção quente. Este efeito, que já era esperado, deve-se à menor condutância térmica na região da cavidade com ar (Kidd, 1995).

A seguir apresentamos simulações com fonte de energia irradiada concentrada apenas sobre a região de junção quente. Esta é uma situação mais realista dado que a radiação térmica incidente pode ser concentrada apenas em regiões específicas utilizando barreira térmica (ou isolante térmico) nas regiões circunvizinhas. A figura 6.14 ilustra a termopilha na situação em que apenas a região da junção quente encontra-se submetida à radiação térmica.

Figura 6.14 – Estrutura da termopilha com as junções quente e fria separadas por uma cavidade de ar e, junção quente isoladamente submetida à radiação térmica.

A figura 6.15 mostra o resultado da distribuição de temperatura através da estrutura da termopilha onde apenas a região da junção quente recebe radiação térmica e a região de referência foi mantida em uma temperatura constante de 25°C. Esse resultado é interessante, pois mostra um efetivo isolamento térmico entre as junções quente e de referência. Essa situação mostra a eficácia de se empregar uma cavidade com ar para criar uma barreira à propagação de calor.

Figura 6.15 – Simulação térmica da estrutura de uma termopilha com as junções quente e fria separadas por uma cavidade de ar e a junção quente isoladamente submetida à radiação térmica

Também, na figura 6.15, nota-se claramente uma maior dificuldade da energia térmica se propagar na região de cavidade até chegar no contorno do silício. Nesse caso, a distribuição de temperatura no silício acaba apresentando

valores substancialmente mais baixos ao compararmos, por exemplo, com o resultado da figura 6.13 onde o silício claramente acaba “curto-circuitando” a região de cavidade com ar.

Por outro lado, também simulamos a estrutura da termopilha mostrada na figura 6.14, colocando-se um dissipador de alumínio com 150 μm de espessura em contato com a face onde se encontra a junção de referência para avaliar a evolução da temperatura da junção de referência em função da temperatura da junção quente, ainda considerando que apenas a junção quente recebe radiação térmica. A figura 6.16 mostra as simulações realizadas com a temperatura na face inferior do dissipador de alumínio em 0°C e 25°C, respectivamente, e a junção quente irradiada isoladamente para chegar na temperatura de 200°C.

Figura 6.16 – continua na próxima página.

Figura 6.16 – Simulação térmica da estrutura de uma termopilha com as junções quente e fria separadas por uma cavidade de ar, tendo a junção quente submetida isoladamente à radiação térmica e empregando-se um dissipador de alumínio com a temperatura de sua face inferior em 0°C e 25°C, respectivamente.

As simulações apresentadas na figura 6.16, além de revelarem o mesmo comportamento já apresentado na figura 6.15, isto é, uma maior dificuldade da energia térmica se propagar na região de cavidade com ar, também mostraram que a temperatura na junção de referência resultou em 9,6°C e 34,5°C, para a temperatura na face inferior do dissipador de alumínio em 0 e 25°C, respectivamente. Esses resultados são substancialmente melhores do que aqueles apresentados na Tabela 6.1 onde a temperatura da junção de referência atingiu temperaturas de 44,4 °C e 63,3°C, também respectivamente (veja, na Tabela 6.1, as temperaturas da junção de referência quando a junção

quente está em 200°C e o dissipador de alumínio tem sua face inferior em 0 ou 25°C). Portanto, é possível diminuir ainda mais a temperatura da junção de referência, bastando para tanto empregar um dissipador de calor mais eficiente. Nesse caso, o quanto a temperatura da junção de referência fica acima das temperaturas de 0 ou 25°C, poderá ser ainda menor. Nas simulações apresentadas na figura 6.16, esse número resultou inferior a 5% da temperatura na junção quente.

Portanto, mostramos que é possível fabricar radiômetros térmicos baseados na medida diferencial de temperatura (Kidd, 1995), utilizando técnicas de microfabricação em silício. A partir de simulações térmicas, foi proposta uma estrutura de termopilha em substrato de silício, isolando-se termicamente a junção quente da junção fria de referência através de uma cavidade com ar.

7. Conclusões e Perspectivas Futuras

Um ponto crítico alcançado na pesquisa desenvolvida foi determinar a solução química que resultasse num filme de liga metálica com as características de proporções iguais de níquel e cobre, o resultado satisfatório foi obtido com o filme de estequiometria $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$. Os filmes metálicos foram obtidos através de deposição química autocatalítica também conhecida como “electroless” e apresentaram características de facilidade de obtenção e boa aderência na superfície de silício.

A técnica de eletrodeposição “electroless” também apresenta uma grande vantagem para a construção de termopares que é o fato de ser rápida, barata e seletiva. Através de técnicas de mascaramentos e litografia, foi possível a construção de termopares de dimensões reduzidas.

Utilizando as técnicas de RBS, foi determinado que com a solução com 0,3g/l CuSO_4 , obtêm-se filmes com a porcentagem, de 40 %at. de cobre, 40 %at. de níquel e 20 %at. de fósforo. Esta situação resultou em uma composição de porcentagens iguais de cobre e níquel, característica que se aproxima mais da situação ideal de 50 %at. de cobre e 50 %at. de níquel, a não ser pela presença de fósforo que se deve à presença do hipofosfito de sódio dentro da solução. Através de simulações de RBS e com imagens feitas através do microscópio MEV, também foi constatado que a espessura dos filmes depositados é de 540 nm os quais obedecem aos limites de espessura (Delatorre, 2003) para que não haja influência do substrato nas características termoeletricas do termopar.

Usando imagens superficiais dos filmes obtidas com o microscópio MEV, observou-se que as amostras com filmes sem recozimento ou com menor tempo de recozimento apresentam grãos mais definidos e um recobrimento não uniforme da superfície resultando em uma rugosidade superficial maior, enquanto que as amostras recozidas a 150°C por 10 minutos e a 190°C por 5 ou 10 minutos apresentam um filme mais uniformemente depositado e os grãos

que compõem o filme mais próximos e de menor dimensões constituindo uma rugosidade superficial menor. A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi usada para caracterizar a rugosidade superficial dos filmes obtidos com a solução utilizada, através de imagem AFM 3D e foi determinado que os filmes possuem valor de rugosidade média quadrática (RMS) da ordem de 41,0 nm RMS que é um valor baixo comparado com outros filmes similares (Mallory, 1990).

Usando a técnica de leitura de quatro pontas, foi medida a resistência de folha para filmes depositados sem e com recozimento com diferentes valores de temperatura e tempo de recozimento. Pode-se afirmar que o menor valor de resistividade obtido foi com o recozimento a 190°C por 10 minutos (85 $\mu\Omega$.cm) em relação ao valor típico de resistência de folha do filme sem recozimento (63 $\mu\Omega$.cm). Essa característica está relacionada ao processo chamado “Sinterização”. Esse processo ocorre quando um material é aquecido a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão, por um determinado tempo. Esse processo caracteriza-se pela ligação dos grãos, que compõem o filme, através de movimentos migratórios (difusão) dos átomos, podendo prosseguir até que o filme não apresente mais nenhuma porosidade, resultando em filmes com diferentes características de resistividade.

A característica termoelétrica do filme depositado ($\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$) foi medida usando a montagem e procedimento experimental descritos nos capítulos 4 e 5. É notável que o filme recozido possui boa resposta termoelétrica na faixa de -78 a -53 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ para temperaturas na faixa de 35°C a 110°C.

Para a resposta termoelétrica do termopar foram usadas as soluções ($\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$) e (Cobre puro) para a deposição dos metais que compõem o termopar. As montagens e os procedimentos experimentais são descritos nos capítulos 4 e 5. É observado que o termopar montado experimentalmente possui boa resposta termoelétrica, na ordem de mV, e a sua sensibilidade ou potência termoelétrica é praticamente uma constante próxima ao valor de 86 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ sendo assim, o termopar construído apresentou uma taxa de variação termoelétrica constante e satisfatória compatível com os valores apresentados na literatura.

Foi proposta uma estrutura de termopilha visando aplicação como radiômetro térmico, onde temos uma junção quente sobre a face de um bloco de silício onde incide a radiação e uma junção de referência na face oposta com o objetivo de mantê-la numa condição fria. A estrutura apresentada baseia-se em estruturas empregadas para medir o gradiente de temperatura entre dois locais distintos, também chamada medida de temperatura diferencial, a qual é influenciada pelas propriedades do material empregado como substrato (Kidd, 1995).

Foram realizadas simulações térmicas na estrutura de termopilha proposta utilizando o programa ANSYS que é uma ferramenta multidisciplinar que possibilita simulações usando a teoria de elementos finitos para modelagem e cálculos. A estrutura simulada foi especificada em um bloco de silício de $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ e a cavidade que transpassa verticalmente o substrato foi escolhida com $80\mu\text{m}$ de largura.

Conforme as simulações mostradas no capítulo 6, observou-se que a espessura dos filmes depositados não interferem no perfil do gradiente térmico interno da estrutura. Para a finalidade de manter a temperatura constante na junção de referência e diferente da temperatura da junção quente, a estrutura da termopilha proposta foi simulada utilizando um dissipador de calor de alumínio sobre a região da junção referência. Com os resultados desse estudo, chegou-se à conclusão que mantendo a face externa de alumínio em uma temperatura constante, para cada aumento de 50°C na região quente, há um acréscimo de $11,1^{\circ}\text{C}$ na temperatura da junção de referência. Essa situação não foi considerada satisfatória, pois para aplicação como radiômetro térmico, a temperatura na junção de referência tem que ser aproximadamente constante.

A proposta de mudança na estrutura da termopilha para sanar o problema da influência térmica sobre a junção de referência foi a de criar uma cavidade de ar abaixo da região quente da estrutura. Como o ar tem uma condutância térmica 50 vezes menor que o silício, criou-se uma “barreira” que diminui a condutância térmica entre as junções quente e de referência. Foi também empregada uma fonte de radiação térmica concentrada apenas sobre

a região de junção quente. Esta é uma situação mais realista dado que a radiação térmica incidente pode ser concentrada apenas em regiões específicas, utilizando barreira térmica (ou isolante térmico) nas regiões circunvizinhas. As simulações mostraram que o dispositivo proposto é viável desde que se tenha um sistema de dissipação de calor eficiente que mantenha a face do dispositivo onde se encontra a junção de referência em uma temperatura mais baixa e constante.

Como resultado, foi mostrado que é possível fabricar radiômetros térmicos baseados na medida diferencial de temperatura, utilizando técnicas de microfabricação em silício. A partir de simulações térmicas, foi proposta uma estrutura de termopilha em substrato de silício, isolando-se termicamente a junção quente da junção fria de referência através de uma cavidade com ar.

Para trabalhos futuros sugerimos algumas linhas de pesquisas, sendo elas: i) a construção e caracterização termoelétrica da estrutura de termopilha proposta, ii) o estudo de um sistema de dissipação térmica para a junção de referência da estrutura de termopilha proposta e iii) o uso do programa ANSYS para o projeto e caracterização térmica e elétrica

Referências Bibliográficas

AHMAD, H.M.; GREIG, D. The electrical resistivity and thermopower of nickel-copper alloys, **Journal de Physique**, v. 35, n. 5, p. C4-223, 1974.

BAJZEK, T. J. **Thermocouple: a sensor for measuring temperature**. IEEE Instrumentation & Measurement Magazine. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1973-, p. 35 - 40, mar. 2005.

BARKER, D. **Electroless deposition of metals**. AIFM Galvano Técnica e Nuove Finiture. v. 16, n.4, p. 216-218, 220, 222-224, 226-228. set.- out. 2006.

BATES, J. **Why use electroless nickel today**. Plating and Surface Finishing. v. 85, n. 5, p. 74-78, mai. 1998.

BATHE, K.J. **Finite Elements Procedures**. ed. Prentice Hall, 1995.

BRENNER, A.; RIDDEL, G. **A model for hipophosphite reduction in electroless nickel plating**. Journal Res. Nat. Bur., n. 37, p. 31 – 39, 1946.

VASQUEZ, B.C.; Auriolos, V. and Bandala, E.R. Safe Drinking Water Generation by Solar-Driven Fenton-Like Processes, Solar Radiation, Prof. Elisha B. Babatunde (Ed.), ISBN: 978-953-51- 0384-4, InTech, 2012. (Available from: <http://www.intechopen.com/books/solar-radiation/safe-drinking-watergeneration-by-solar-driven-fenton-like-processes>).

BYEON, J. H. et al. **Electroless copper deposition on a pitch-based actived carbon fiber and an application for n.o. removal**. Surface and Coatings Technology. v. 202 , p. 3571 - 3578, abr.2008.

CHATTAWAY, F. D. **Procedures R. Society**. 80A, p. 88-92, fev. 1908.

CHEN,C.; LIN,K. **The deposition and crystallization behaviors of electroless ni-cu-p deposits**. Journal of the Electrochemical Society. n. 146, p. 137 – 140, ago. 1999.

CHU, W. et al. **Backscattering spectrometry**. ed. Academic Press, 1978.

DALLY, J. W.; RILEY, W. F. E.; MCCONNELL, K. G. **Instrumentation for engineering measurements**. ed. Wiley, p. 456 - 459, 1993.

DARMSTAEDTER, L. **Handbuch zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik**. Verlag Springer, Berlin, 1908.

DELATORRE, R. G. et al. Thermoelectric properties of electrodeposited CuNi alloys on Si. **Journal of Applied Physics**. v. 93, n. 10, p. 6154 - 6158, mai. 2003.

EICK, T. et al. **Four channel infrared detector with quadro thermopile chip for gás analysis measurements**. IRS² Conference 2008 Proceedings, p. 253 – 258, 2008.

FORG, B. **Thermopile sensor arrays with internal amplifiers and digital out**. IRS² Conference 2008 Proceedings, p. 249 – 252, 2008.

GARDNER, J. W. **Microsensors - Principles and applications**. ed. Jonh Wiley & Sons LTD, p. 83, 1994.

GEORGIEVA, J.; ARMYANOV, S. **Electroless deposition and some properties of Ni-Cu-P and Ni-Sn-P coatings**. Journal of Solid State Electrochemistry. v. 11, n. 7, jul. 2007.

GLATZ, W.; HIEROLD, C. **Flexible micro thermoelectric generator**. Micro Electro Mechanical Systems. Hyogo: IEE 20TH Internacional Conference, 2007.

GUTZEIT, G. **A model for hypophosphite reaction**. Plating. n. 46, p. 1158 - 1165, 1959.

HENRI, P. H.; THERY, P. **Measurement science technology**. v. 3, p. 495, 1992

HONG, S. W. et al. **Nucleation and growth of electroless palladium deposition on polycrystalline tin barrier films for electroless copper deposition**. Journal of the Electrochemical Society. v. 150, n. 1, p. C16 - 18, jan. 2003.

HUNG, A.; OHNO, I. **Electrochemical study of hypophosphite-reduced electroless copper deposition**. Journal of the Electrochemical Society. v.137, n. 3, p. 918 - 921, 1990.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion.** ed. Macmillian Publishing Company, 1992.

KIDD, C.T.; NELSON,C.G. **How the Schmidt-Boelter gage really works,** Proc. 41st Int. Instrum. Symp., Research Triangle Park, NC: ISA, 1995, 347-368

LIN, K. L.; HWANG, J. W. **Effect of crystallinity and thickness on the diffusion barrier behavior of electroless nickel deposit between Cu and solder.** IEEE Transaction on Advanced Packaging. n. 25 (4), p. 509 - 513, nov. 2002.

LUKES, R. M. **Plating.** n.51, p. 1066-1068, 1964.

MALLORY, G. O.; HADJU, J. B. **Electroless plating: Fundamentals and applications.** ed. AESF, 1990.

MARQUES, A. E. B. et al. **Physical and electrical characterization of thin nickel films obtained from electroless plating onto aluminum.** Physical Status Solidi. n. 1, p. 75 - 84, 2001.

MARQUES, A. E. B.; HASAN, N. M.; SANTOS FILHO, S. G. **Ni electroless plating onto Pd-Activated silicon surfaces.** São Paulo: Proceedings of the XIV International Conference on Microelectronics and Packaging, 1999.

MARQUES, A. E. B.; SANTOS FILHO, S. G.; MARTINI, S. **Electroless nickel deposition onto silicon surfaces for micro and nanoelectronics applications and microtechnology processes.** Physica Status Solidi (C). v. 4, p. 256 - 258, fev. 2007.

MOAVENI, S. **Finite element analysis: Theory and application with ANSYS.** Pearson International Edition, 3^oEd, p. 6 – 8, 2008.

ONG, G. D. **Modern MOS technology: Processes, devices and design.** McGraw-Hill International Editions, 2^oEd, p.162, 1987.

PARK, J. J.; TAYA, M. **Micro-Temperature sensor array with thin-film thermocouples.** Electronics Letters. v. 40, n. 10, 2004.

REKHA, K. et al. **Electroless deposition of copper from methane sulphonate complexed bath.** Transactions of the Institute of Metal Finishing. v. 88, n.4, p.215 – 219, 2010.

ROHAN, J. F.; O'RIORDAN, G. **Characterization of the electroless nickel deposits as a barrier layer under bump metallurgy on ic metallization.** Microelectronics Engineering. n. 65 (1-2), p. 77 – 85, jan. 2003.

SANTOS FILHO, S. G. **Oxidação térmica rápida do silício: influência dos procedimentos de limpeza e dos perfis temporais de temperatura na qualidade dos óxidos de porta mos.** 1996. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

SCHEPIS, R. et al. **Influence of deposition rates and thickness on the electrical resistivity and thermoelectric power of thin iron films.** Thin Solid Films. n. 251, p. 99 – 102, 1994.

MAYER, M. SIMNRA user's guide, Max-Planck-Inst. für Plasmaphysik, 1997.

SIN, L. et al. **Multifunction thermopile sensors fabricated with a MEMS-Compatible Process.** IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. V.26, n. 2, p. 242 – 247, maio 2013.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of analytical chemistry.** ed. Sanders college publishing, 1996.

STRAUSSER, Y. E.; HEATON, M. G. **Scanning probe microscopy and recent innovations.** ed. Amer. Lab., mai. 1991.

SZAKMANY, G. P. et al. **Nanowire thermocouple characterization platform.** IEEE Transactions on Nanotechnology. v.12, n. 3, p. 309 -313, maio.2013.

Sze, S.M. **VLSI Technology**, McGraw-Hill, 1983

TOUIR, R. et al. **Electroless deposition of copper in acidic solutions using hypophosphite reducing agent.** Journal of Applied Electrochemistry. v. 36, n. 1, jan. 2006.

VANINO, L.; SEITTER, E. **Formaldehyde A.** Hartlebens Verlag, Wien Leipzig, 1922.

WOLFE, D. B. et al. **Fabrication of palladium-based microelectronic devices by micro contact printing.** Applied Physics Letters. v. 80, n. 12, p. 2222 – 2224, mar. 2002.

ZHAO, F. **Contrast of electroless plating Ni-P and Ni-Cu-P deposits.** Materials Protection. v. 39, n. 3, p. 65 – 68, mar. 2006.

APÊNDICE A – Scripts de Simulação

- Script para a simulação da estrutura com filmes de 500nm de espessura.

```

/BATCH

/filename struktur30

m=10e-6           !x dimension, define distance between nodes

n=10e-6           !y dimension

temp_start=300    !start temperature

!

!

!*****

!

!               Preparation

!

!*****

!

/PREP7            !Build the model (geometry, materials, etc.)

ET,1,Plane67      !Element type for simulation

keyopt,1,3,1

!Material parameter for Si

MP,KXX,1,149       !KXX heat conductivity

MP,C,1,705         !heat capacity for Si in J/kg/K

MP,DENS,1,2329     !density

MP,EMIS,1,0.7      !emission

!

!Material parameter for Cooper

MP,KXX,2,401       !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K

MP,C,2,385         !spezif. Wärmekapazität von Ag-SS in J/kg/K (abgeschätzt)

MP,DENS,2,8940     !Dichte von Ag-SS in kg/m3

```

MP,EMIS,2,0.78

!

!Material parameter for Constantan

MP,KXX,3,24 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K; bisher:0.106

MP,C,3,425 !spezif. Wärmekapazität von Ruß-Novolak in J/kg/K
(abgeschätzt)

MP,DENS,3,8900 !Dichte von Ruß-Novolak in kg/m3

MP,EMIS,3,0.059

!

!Geometry --> define keypoints

k,1,0,0 !first keypoint

k,2,0,300e-6

k,3,0,350e-6

!

k,4,100e-6,-50e-6

k,5,100e-6,0

k,6,100e-6,300e-6

k,7,100e-6,350e-6

!

k,8,150e-6,-50e-6

k,9,150e-6,0

k,10,150e-6,300e-6

k,11,150e-6,350e-6

!

k,12,200e-6,-100e-6

k,13,200e-6,-50e-6

k,14,200e-6,0

k,15,200e-6,300e-6

!

k,16,225e-6,-100e-6

k,17,225e-6,-50e-6

k,18,225e-6,0

k,19,225e-6,300e-6

!

k,20,250e-6,-100e-6

k,21,250e-6,-50e-6

k,22,250e-6,0

k,23,250e-6,300e-6

!

k,24,300e-6,-50e-6

k,25,300e-6,0

k,26,300e-6,300e-6

!create areas (best: rectangles build with the keypoints - the keypoints are selected clockwise)

a,1,2,6,5

a,2,3,7,6

a,4,5,9,8

a,5,6,10,9

a,6,7,11,10

a,8,9,14,13

a,9,10,15,14

a,12,13,17,16

a,13,14,18,17

a,14,15,19,18

a,16,17,21,20

a,17,18,22,21

a,18,19,23,22

a,21,22,25,24

a,22,23,26,25

! Mesh Commands

!

LSEL,s,tan1,x,1 !auswahl aller linien in x-Richtung

LESIZE,ALL,m !Unterteilung fuer meshen

!

LSEL,s,tan1,y,1 !auswahl aller linien in y-Richtung

LESIZE,ALL,n !Unterteilung fuer meshen

mshape,0,2D

AMESH,ALL

!Änderung der Kennung für gefüllte Löcher silicon area

nsel,s,loc,x,0,100e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!Silicon area

nsel,s,loc,x,150e-6,300e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

!Ni/Cu area

nsel,s,loc,x,0,150e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,300e-6,350e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nsel,s,loc,x,200e-6,250e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,-100e-6,-50e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nsel,s,loc,x,225e-6,300e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,-50e-6,0 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

```

esel,r,type,,1      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1
emod,all,mat,3
mat,3

alls                !selektiert alle Elemente
!

/pnum,mat,1         !/pnum,label,key:
                    !label=type->Element type reference numbers and colors on
element and solid model plots
                    !key=1->Turns ON numbers/colors for specified label.

eplot
!
/solu
!
!settings for the transient analysis
!
ANTYPE,TRANS
AUTOTS,ON
OUTRES,ALL,ALL      !Store all the results
!
TIME,0.1
AUTOTS,ON
KBC,0
DELTIM,0.0002,0.0001,0.0002 !timesteps

!Set upper surface temperature
nsel,s,loc,x,0,150e-6
nsel,r,loc,y,300.5e-6,350e-6
D,all,temp,473.15

```

alls

nsel,s,loc,x,150e-6,300e-6

nsel,r,loc,y,300e-6,300e-6

D,all,temp,473.15

allsel

!Set bellow surface temperature

nsel,s,loc,x,0,100e-6

nsel,r,loc,y,0e-6,0e-6

D,all,temp,453.15

allsel

nsel,s,loc,x,100e-6,200e-6

nsel,r,loc,y,-50e-6,-50e-6

D,all,temp,453.15

allsel

nsel,s,loc,x,200e-6,250e-6

nsel,r,loc,y,-100e-6,-100e-6

D,all,temp,453.15

allsel

nsel,s,loc,x,250e-6,300e-6

nsel,r,loc,y,-50e-6,-50e-6

D,all,temp,453.15

allsel

solve

finish

- Script para a simulação da estrutura com filmes de 500nm de espessura e dissipador de alumínio de 150micrometros.

/PREP7 !Build the model (geometry, materials, etc.)

ET,1,Plane67 !Element type for simulation

keyopt,1,3,1

!Material parameter for Si

MP,KXX,1,149 !KXX heat conductivity

MP,C,1,705 !heat capacity for Si in J/kg/K

MP,DENS,1,2329 !density

MP,EMIS,1,0.7 !emission

!

!Material parameter for Cooper

MP,KXX,2,401 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K

MP,C,2,385 !spezif. Wärmekapazität von Ag-SS in J/kg/K (abgeschätzt)

MP,DENS,2,8940 !Dichte von Ag-SS in kg/m3

MP,EMIS,2,0.78

!

!Material parameter for Constantan

MP,KXX,3,24 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K; bisher:0.106

MP,C,3,425 !spezif. Wärmekapazität von Ruß-Novolak in J/kg/K
(abgeschätzt)

MP,DENS,3,8900 !Dichte von Ruß-Novolak in kg/m3

MP,EMIS,3,0.059

!

!Material parameter for Aluminium

MP,KXX,4,237 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K; bisher:0.106

MP,C,4,897 !spezif. Wärmekapazität von Ruß-Novolak in J/kg/K
(abgeschätzt)

MP,DENS,4,2700 !Dichte von Ruß-Novolak in kg/m3

MP,EMIS,4,0.09

!Geometry --> define keypoints

k,1,0,-150e-6 !first keypoint

k,2,0,0

k,3,0,300e-6

k,4,0,300.5e-6

!

k,5,100e-6,-150e-6

k,6,100e-6,-0.500e-6

k,7,100e-6,0

k,8,100e-6,300e-6

k,9,100e-6,300.5e-6

!

k,10,150e-6,-150e-6

k,11,150e-6,-0.500e-6

k,12,150e-6,0

k,13,150e-6,300e-6

k,14,150e-6,300.5e-6

!

k,15,200e-6,-150e-6

k,16,200e-6,-1e-6

k,17,200e-6,-0.500e-6

k,18,200e-6,0
 k,19,200e-6,300e-6
 !
 k,20,225e-6,-150e-6
 k,21,225e-6,-1e-6
 k,22,225e-6,-0.500e-6
 k,23,225e-6,0
 k,24,225e-6,300e-6
 !
 k,25,250e-6,-150e-6
 k,26,250e-6,-1e-6
 k,27,250e-6,-0.500e-6
 k,28,250e-6,0
 k,29,250e-6,300e-6
 !
 k,30,300e-6,-150e-6
 k,31,300e-6,-0.500e-6
 k,32,300e-6,0
 k,33,300e-6,300e-6

!create areas (best: rectangles build with the keypoints - the keypoints are selected clockwise)

a,1,2,7,5
 a,2,3,8,7
 a,3,4,9,8
 a,5,6,11,10
 a,6,7,12,11
 a,7,8,13,12
 a,8,9,14,13
 a,10,11,17,15

a,11,12,18,17

a,12,13,19,18

a,15,16,21,20

a,16,17,22,21

a,17,18,23,22

a,18,19,24,23

a,20,21,26,25

a,21,22,27,26

a,22,23,28,27

a,23,24,29,28

a,25,27,31,30

a,27,28,32,31

a,28,29,33,32

! Mesh Commands

!

LSEL,s,tan1,x,1 !auswahl aller linien in x-Richtung

LESIZE,ALL,m !Unterteilung fuer meshen

!

LSEL,s,tan1,y,1 !auswahl aller linien in y-Richtung

LESIZE,ALL,n !Unterteilung fuer meshen

mshape,0,2D

AMESH,ALL

!silicon area

nsel,s,loc,x,0,100e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!Silicon area

nsel,s,loc,x,150e-6,300e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!

!Copper area

nsel,s,loc,x,100e-6,150e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,-0.500e-6,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,2

mat,2

```

alls                                !selektiert alle Elemente
!
!Copper area
nset,s,loc,x,150e-6,225e-6        !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern
nset,r,loc,y,-0.500e-6,0          !Knoten in den Bereichen reselectieren
esln,s,1                          !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist
esel,r,type,,1                   !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen
emod,all,type,1
emod,all,mat,2
mat,2
alls                                !selektiert alle Elemente
!
!Ni/Cu area
nset,s,loc,x,0,150e-6            !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern
nset,r,loc,y,300e-6,300.5e-6      !Knoten in den Bereichen reselectieren
esln,s,1                          !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist
esel,r,type,,1                   !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen
emod,all,type,1
emod,all,mat,3
mat,3
alls                                !selektiert alle Elemente
!
!Ni/Cu area
nset,s,loc,x,200e-6,250e-6        !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern
nset,r,loc,y,-1e-6,-0.500e-6      !Knoten in den Bereichen reselectieren

```

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nsel,s,loc,x,225e-6,300e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,-0.500e-6,0 !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls !selektiert alle Elemente

!

!Aluminum area

nsel,s,loc,x,0,100e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,-150e-6,0 !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,4

mat,4

```

alls                                !selektiert alle Elemente
!
!Aluminum area
nset,s,loc,x,100e-6,200e-6        !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern
nset,r,loc,y,-150e-6,-0.500e-6    !Knoten in den Bereichen reselectieren
esln,s,1                          !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist
esel,r,type,,1                    !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen
emod,all,type,1
emod,all,mat,4
mat,4
alls                                !selektiert alle Elemente
!
!Aluminum area
nset,s,loc,x,200e-6,250e-6        !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern
nset,r,loc,y,-150e-6,-1e-6        !Knoten in den Bereichen reselectieren
esln,s,1                          !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist
esel,r,type,,1                    !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen
emod,all,type,1
emod,all,mat,4
mat,4
alls                                !selektiert alle Elemente
!
!Aluminum area
nset,s,loc,x,250e-6,300e-6        !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern
nset,r,loc,y,-150e-6,-0.500e-6    !Knoten in den Bereichen reselectieren

```


esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,4

mat,4

alls !selektiert alle Elemente

!

/pnum,mat,1 !/pnum,label,key:

!label=type->Element type reference numbers and colors on element and solid model plots

!key=1->Turns ON numbers/colors for specified label.

eplot

!

/solu

!

!settings for the transient analysis

!

ANTYPE,TRANS

AUTOTS,ON

OUTRES,ALL,ALL !Store all the results

!

TIME,0.1

AUTOTS,ON

KBC,0

DELTIM,0.0002,0.0001,0.0002 !timesteps

!Set upper surface temperature

nsel,s,loc,x,0,150e-6

nsel,r,loc,y,300e-6,300.5e-6

```
D,all,temp,473.15
```

```
alls
```

```
nsel,s,loc,x,150e-6,300e-6
```

```
nsel,r,loc,y,300e-6,300e-6
```

```
D,all,temp,473.15
```

```
allsel
```

```
!Set bellow surface temperature
```

```
nsel,s,loc,x,0,300e-6
```

```
nsel,r,loc,y,-150e-6,-150e-6
```

```
D,all,temp,453.15
```

```
allsel
```

```
solve
```

```
finish.
```

- Script para a simulação da estrutura com filmes de 500nm de espessura e “gap” de 80 micrometros de largura.

```
/PREP7          !Build the model (geometry, materials, etc.)
```

```
ET,1,Plane67    !Element type for simulation
```

```
keyopt,1,3,1
```

```
!Material parameter for Si
```

```
MP,KXX,1,149     !KXX heat conductivity
```

MP,C,1,705 !heat capacity for Si in J/kg/K

MP,DENS,1,2329 !density

MP,EMIS,1,0.7 !emission

!

!Material parameter for Cooper

MP,KXX,2,401 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K

MP,C,2,385 !spezif. Wärmekapazität von Ag-SS in J/kg/K (abgeschätzt)

MP,DENS,2,8940 !Dichte von Ag-SS in kg/m3

MP,EMIS,2,0.78

!

!Material parameter for Constantan

MP,KXX,3,24 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K; bisher:0.106

MP,C,3,425 !spezif. Wärmekapazität von Ruß-Novolak in J/kg/K
(abgeschätzt)

MP,DENS,3,8900 !Dichte von Ruß-Novolak in kg/m3

MP,EMIS,3,0.059

!

!Material parameter for Air

MP,KXX,4,0.0314 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K; bisher:0.106

MP,C,4,1 !spezif. Wärmekapazität von Ruß-Novolak in J/kg/K
(abgeschätzt)

MP,DENS,4,0.946 !Dichte von Ruß-Novolak in kg/m3

MP,EMIS,4,0.01

!

!Material parameter for SiNi

MP,KXX,5,29 !KXX heat conductivity

MP,C,5,710.6 !heat capacity for Si in J/kg/K

MP,DENS,5,3290 !density

MP,EMIS,5,0.88 !emission

!Geometry --> define keypoints

k,1,0,0 !first keypoint

k,2,0,300e-6

k,3,0,300.5e-6

!

k,4,10e-6,0

k,5,10e-6,290e-6

k,6,10e-6,300e-6

k,7,10e-6,300.5e-6

k,8,10e-6,301e-6

!

k,9,15e-6,0

k,10,15e-6,290e-6

k,11,15e-6,300e-6

k,12,15e-6,300.5e-6

k,13,15e-6,301e-6

!

k,14,25e-6,0

k,15,25e-6,290e-6

k,16,25e-6,300e-6

k,17,25e-6,300.5e-6

k,18,25e-6,301e-6

!

k,19,90e-6,0

k,20,90e-6,290e-6

k,21,90e-6,300e-6

k,22,90e-6,300.5e-6

!

k,23,100e-6,-0.500e-6

k,24,100e-6,0

k,25,100e-6,300e-6

k,26,100e-6,300.5e-6

!

k,27,150e-6,-0.500e-6

k,28,150e-6,0

k,29,150e-6,300e-6

k,30,150e-6,300.5e-6

k,31,150e-6,301e-6

!

k,32,200e-6,-1e-6

k,33,200e-6,-0.500e-6

k,34,200e-6,0

k,35,200e-6,300e-6

k,36,200e-6,301e-6

!

k,37,225e-6,-1e-6

k,38,225e-6,-0.500e-6

k,39,225e-6,0

k,40,225e-6,300e-6

k,41,225e-6,301e-6

!

k,42,250e-6,-1e-6

k,43,250e-6,-0.500e-6

k,44,250e-6,0

k,45,250e-6,300e-6

k,46,250e-6,301e-6

!

k,47,300e-6,-0.500e-6

k,48,300e-6,0

k,49,300e-6,300e-6

k,50,300e-6,301e-6

!create areas (best: rectangles build with the keypoints - the keypoints are selected clockwise)

a,1,2,6,4

a,2,3,7,6

a,4,5,10,9

a,5,6,11,10

a,6,7,12,11

a,7,8,13,12

a,9,10,15,14

a,10,11,16,15

a,11,12,17,16

a,12,13,18,17

a,14,15,20,19

a,15,16,21,20

a,16,17,22,21

a,19,21,25,24

a,21,22,26,25

a,23,26,30,27

a,27,28,34,33

a,28,29,35,34

a,29,31,36,35

a,32,33,38,37

a,33,34,39,38

a,34,35,40,39

a,35,36,41,40

a,37,38,43,42

a,38,39,44,43

a,39,40,45,44

a,40,41,46,45

a,43,44,48,47

a,44,45,49,48

a,45,46,50,49

! Mesh Commands

!

LSEL,s,tan1,x,1 !auswahl aller linien in x-Richtung

LESIZE,ALL,m !Unterteilung fuer meshen

!

LSEL,s,tan1,y,1 !auswahl aller linien in y-Richtung

LESIZE,ALL,n !Unterteilung fuer meshen

mshape,0,2D

AMESH,ALL

!silicon area

nsel,s,loc,x,0,10e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!silicon area

nsel,s,loc,x,10e-6,90e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,290e-6,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!silicon area

nsel,s,loc,x,90e-6,100e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!silicon area

nsel,s,loc,x,150e-6,300e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1


```

mat,1

alls                                !selektiert alle Elemente

!

!Copper area

nset,s,loc,x,15e-6,100e-6          !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nset,r,loc,y,300e-6,300.5e-6        !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1                            !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1                      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,2

mat,2

alls                                !selektiert alle Elemente

!

!Copper area

nset,s,loc,x,100e-6,150e-6          !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nset,r,loc,y,-0.500e-6,300.5e-6     !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1                            !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1                      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,2

mat,2

alls                                !selektiert alle Elemente

!

!Copper area

```

nsel,s,loc,x,150e-6,225e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,-0.500e-6,0 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,2

mat,2

alls !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nsel,s,loc,x,0,15e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,300e-6,300.5e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nsel,s,loc,x,10e-6,25e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,300.5e-6,301e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

```

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls                      !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nset,s,loc,x,200e-6,250e-6    !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nset,r,loc,y,-1e-6,-0.500e-6    !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1    !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1    !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls                      !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nset,s,loc,x,225e-6,300e-6    !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nset,r,loc,y,-0.500e-6,0    !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1    !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1    !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls                      !selektiert alle Elemente

!

!Air area

```

```

      nsel,s,loc,x,10e-6,90e-6      !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

      nsel,r,loc,y,0,290e-6      !Knoten in den Bereichen reselectieren

      esln,s,1      !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

      esel,r,type,,1      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

      emod,all,type,1

      emod,all,mat,4

      mat,4

      alls      !selektiert alle Elemente

      !

      !Nitrite Silicon area

      nsel,s,loc,x,150e-6,300e-6      !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

      nsel,r,loc,y,300e-6,301e-6      !Knoten in den Bereichen reselectieren

      esln,s,1      !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

      esel,r,type,,1      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

      emod,all,type,1

      emod,all,mat,5

      mat,5

      alls      !selektiert alle Elemente

      !

      /pnum,mat,1      !/pnum,label,key:

                        !label=type->Element type reference numbers and colors on
element and solid model plots

                        !key=1->Turns ON numbers/colors for specified label.

      eplot

      !

      /solu

```

```

!
!settings for the transient analysis
!
ANTYPE,TRANS
AUTOTS,ON
OUTRES,ALL,ALL           !Store all the results
!
TIME,0.1
AUTOTS,ON
KBC,0
DELTIM,0.0002,0.0001,0.0002 !timesteps

!Set upper surface temperature
nsel,s,loc,x,0,10e-6
nsel,r,loc,y,300e-6,300.5e-6
D,all,temp,473.15

alls

!Set upper surface temperature
nsel,s,loc,x,10e-6,25e-6
nsel,r,loc,y,300e-6,301e-6
D,all,temp,473.15

alls

!Set upper surface temperature
nsel,s,loc,x,25e-6,150e-6
nsel,r,loc,y,300e-6,300.5e-6
D,all,temp,473.15

```

alls

nsel,s,loc,x,150e-6,300e-6

nsel,r,loc,y,301e-6,301e-6

D,all,temp,473.15

allsel

!Set bellow surface temperature

nsel,s,loc,x,0,100e-6

nsel,r,loc,y,0,0

D,all,temp,453.15

alls

nsel,s,loc,x,100e-6,200e-6

nsel,r,loc,y,0,-0.500e-6

D,all,temp,453.15

alls

nsel,s,loc,x,200e-6,250e-6

nsel,r,loc,y,0,-1e-6

D,all,temp,453.15

alls

nsel,s,loc,x,250e-6,300e-6

```
nsel,r,loc,y,0,-0.500e-6
```

```
D,all,temp,453.15
```

```
allsel
```

```
solve
```

```
finish
```

- Script para a simulação da estrutura com filmes de 500nm de espessura e “gap” de 80 micrometros de largura e fonte de irradiação sobre a junção de leitura.

```
/BATCH
```

```
m=4e-6          !x dimension, define distance between nodes
```

```
n=2.5e-6        !y dimension
```

```
!
```

```
!
```

```
!*****
```

```
!
```

```
!              Preparation
```

```
!
```

```
!*****
```

```
!
```

```
/PREP7          !Build the model (geometry, materials, etc.)
```

```
ET,1,Plane67    !Element type for simulation
```

```
keyopt,1,3,1
```

ampl=1e9 !Amplitude der Sinusschwingung

offset=0 !Offset

f=100 !Frequenz

temp_start=0 !Anfangstemperatur

!Material parameter for Si

MP,KXX,1,149 !KXX heat conductivity

MP,C,1,705 !heat capacity for Si in J/kg/K

MP,DENS,1,2329 !density

MP,EMIS,1,0.7 !emission

!

!Material parameter for Cooper

MP,KXX,2,401 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K

MP,C,2,385 !spezif. Wärmekapazität von Ag-SS in J/kg/K (abgeschätzt)

MP,DENS,2,8940 !Dichte von Ag-SS in kg/m3

MP,EMIS,2,0.78

!

!Material parameter for Constantan

MP,KXX,3,24 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K; bisher:0.106

MP,C,3,425 !spezif. Wärmekapazität von Ruß-Novolak in J/kg/K
(abgeschätzt)

MP,DENS,3,8900 !Dichte von Ruß-Novolak in kg/m3

MP,EMIS,3,0.059

!

!Material parameter for Air

MP,KXX,4,0.0314 !Wärmeleitfähigkeit in W/m/K; bisher:0.106

MP,C,4,1 !spezif. Wärmekapazität von Ruß-Novolak in J/kg/K
(abgeschätzt)

MP,DENS,4,0.946 !Dichte von Ruß-Novolak in kg/m3

MP,EMIS,4,0.01

!

!Material parameter for SiNi

MP,KXX,5,29 !KXX heat conductivity

MP,C,5,710.6 !heat capacity for Si in J/kg/K

MP,DENS,5,3290 !density

MP,EMIS,5,0.88 !emission

!Geometry --> define keypoints

k,1,0,0 !first keypoint

k,2,0,300e-6

k,3,0,300.5e-6

!

k,4,10e-6,0

k,5,10e-6,290e-6

k,6,10e-6,300e-6

k,7,10e-6,300.5e-6

k,8,10e-6,301e-6

!

k,9,15e-6,0

k,10,15e-6,290e-6

k,11,15e-6,300e-6

k,12,15e-6,300.5e-6

k,13,15e-6,301e-6

!

k,14,25e-6,0

k,15,25e-6,290e-6

k,16,25e-6,300e-6

k,17,25e-6,300.5e-6

k,18,25e-6,301e-6

!

k,19,90e-6,0

k,20,90e-6,290e-6

k,21,90e-6,300e-6

k,22,90e-6,300.5e-6

!

k,23,100e-6,-0.500e-6

k,24,100e-6,0

k,25,100e-6,300e-6

k,26,100e-6,300.5e-6

!

k,27,150e-6,-0.500e-6

k,28,150e-6,0

k,29,150e-6,300e-6

k,30,150e-6,300.5e-6

k,31,150e-6,301e-6

!

k,32,200e-6,-1e-6

k,33,200e-6,-0.500e-6

k,34,200e-6,0

k,35,200e-6,300e-6

k,36,200e-6,301e-6

!

k,37,225e-6,-1e-6

k,38,225e-6,-0.500e-6

k,39,225e-6,0

k,40,225e-6,300e-6

k,41,225e-6,301e-6

!

k,42,250e-6,-1e-6

k,43,250e-6,-0.500e-6

k,44,250e-6,0

k,45,250e-6,300e-6

k,46,250e-6,301e-6

!

k,47,300e-6,-0.500e-6

k,48,300e-6,0

k,49,300e-6,300e-6

k,50,300e-6,301e-6

!create areas (best: rectangles build with the keypoints - the keypoints are selected clockwise)

a,1,2,6,4

a,2,3,7,6

a,4,5,10,9

a,5,6,11,10

a,6,7,12,11

a,7,8,13,12

a,9,10,15,14

a,10,11,16,15

a,11,12,17,16

a,12,13,18,17

a,14,15,20,19

a,15,16,21,20

a,16,17,22,21

a,19,21,25,24

a,21,22,26,25

a,23,26,30,27

a,27,28,34,33

a,28,29,35,34

a,29,31,36,35

a,32,33,38,37

a,33,34,39,38

a,34,35,40,39

a,35,36,41,40

a,37,38,43,42

a,38,39,44,43

a,39,40,45,44

a,40,41,46,45

a,43,44,48,47

a,44,45,49,48

a,45,46,50,49

! Mesh Commands

!

LSEL,s,tan1,x,1 !auswahl aller linien in x-Richtung

LESIZE,ALL,m !Unterteilung fuer meshen

!

LSEL,s,tan1,y,1 !auswahl aller linien in y-Richtung

LESIZE,ALL,n !Unterteilung fuer meshen

mshape,0,2D

AMESH,ALL

!silicon area

nsel,s,loc,x,0,10e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselektieren

esel,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!silicon area

nsel,s,loc,x,10e-6,90e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,290e-6,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!silicon area

nsel,s,loc,x,90e-6,100e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!silicon area

nsel,s,loc,x,150e-6,300e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,0,300e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,1

mat,1

alls !selektiert alle Elemente

!

!Copper area

nsel,s,loc,x,15e-6,100e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,300e-6,300.5e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,2

mat,2

alls !selektiert alle Elemente

!

!Copper area

nsel,s,loc,x,100e-6,150e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,-0.500e-6,300.5e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

```

esel,r,type,,1      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,2

mat,2

alls                !selektiert alle Elemente

!

!Copper area

nset,s,loc,x,150e-6,225e-6    !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nset,r,loc,y,-0.500e-6,0      !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1             !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,2

mat,2

alls                !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nset,s,loc,x,0,15e-6         !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den Löchern

nset,r,loc,y,300e-6,300.5e-6    !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1             !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls                !selektiert alle Elemente

!

```

!Ni/Cu area

nsel,s,loc,x,10e-6,25e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,300.5e-6,301e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nsel,s,loc,x,200e-6,250e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,-1e-6,-0.500e-6 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1 !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls !selektiert alle Elemente

!

!Ni/Cu area

nsel,s,loc,x,225e-6,300e-6 !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nsel,r,loc,y,-0.500e-6,0 !Knoten in den Bereichen reselectieren

esln,s,1 !selektiert die Elemente, die an den reselectierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist


```

esel,r,type,,1      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,3

mat,3

alls                !selektiert alle Elemente

!

!Air area

nset,s,loc,x,10e-6,90e-6      !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nset,r,loc,y,0,290e-6        !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1      !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,4

mat,4

alls                !selektiert alle Elemente

!

!Nitrite Silicon area

nset,s,loc,x,150e-6,300e-6    !Änderung der Kennung für Absorptionsschicht in den
Löchern

nset,r,loc,y,300e-6,301e-6    !Knoten in den Bereichen reselektieren

esln,s,1      !selektiert die Elemente, die an den reselektierten Knoten hängen und
nur wenn jeder Knoten in den selektierten enthalten ist

esel,r,type,,1      !selektiert Elemente aus einem bereits ausgewählten Set von
Elementen

emod,all,type,1

emod,all,mat,5

mat,5

alls                !selektiert alle Elemente

```

```

!
/pnum,mat,1      !/pnum,label,key:
                  !label=type->Element type reference numbers and colors on
element and solid model plots
                  !key=1->Turns ON numbers/colors for specified label.

eplot
!
/solu
!
TUNIF,temp_start      !Anfangsbedingung: alle Knoten auf 0°
!
!settings for the transient analysis
!
ANTYPE,TRANS
AUTOTS,ON
OUTRES,ALL,ALL      !Store all the results
!
TIME,0.01
AUTOTS,ON
KBC,0
DELTIM,0.00002,0.00001,0.00002      !timesteps
!
NSEL,ALL
SF,ALL,HFLUX,0
allsel
!
!Def. der Cosinusfunktion
!
*DEL,_FNCNAME
*DEL,_FNCMTID

```

```

*DEL,_FNC_C1

*DEL,_FNC_C2

*DEL,_FNCCSYS

*SET,_FNCNAME,'cos_fct'

*DIM,_FNC_C1,,1

*DIM,_FNC_C2,,1

*SET,_FNC_C1(1),ampl

*SET,_FNC_C2(1),f

*SET,_FNCCSYS,0

! /INPUT,E:\Schulze\Ansys\new_cosinus\cos_fct.func,,1

*DIM,%_FNCNAME%,TABLE,6,8,1,,,_%FNCCSYS%

!

! Begin of equation: A*cos(2*{PI}*f*{TIME})

*SET,%_FNCNAME%(0,0,1), 0.0, -999

*SET,%_FNCNAME%(2,0,1), 0.0

*SET,%_FNCNAME%(3,0,1), %_FNC_C1(1)%

*SET,%_FNCNAME%(4,0,1), %_FNC_C2(1)%

*SET,%_FNCNAME%(5,0,1), 0.0

*SET,%_FNCNAME%(6,0,1), 0.0

*SET,%_FNCNAME%(0,1,1), 1.0, -1, 0, 2, 0, 0, 0

*SET,%_FNCNAME%(0,2,1), 0.0, -2, 0, 3.14159265358979310, 0, 0, -1

*SET,%_FNCNAME%(0,3,1), 0, -3, 0, 1, -1, 3, -2

*SET,%_FNCNAME%(0,4,1), 0.0, -1, 0, 1, -3, 3, 18

*SET,%_FNCNAME%(0,5,1), 0.0, -2, 0, 1, -1, 3, 1

*SET,%_FNCNAME%(0,6,1), 0.0, -1, 10, 1, -2, 0, 0

*SET,%_FNCNAME%(0,7,1), 0.0, -2, 0, 1, 17, 3, -1

*SET,%_FNCNAME%(0,8,1), 0.0, 99, 0, 1, -2, 0, 0

! End of equation: A*cos(2*{PI}*f*{TIME})

!

```

!Set upper surface temperature

nsel,s,loc,x,10e-6,25e-6

nsel,r,loc,y,300e-6,301e-6

SF,ALL,HFLUX,%cos_fct%

!Temperatur sinusfoermig moduliert

ALLSEL

!Set bellow surface temperature

nsel,s,loc,x,0,100e-6

nsel,r,loc,y,0,0

D,all,temp,298.15

alls

nsel,s,loc,x,100e-6,200e-6

nsel,r,loc,y,-0.500e-6,0

D,all,temp,298.15

alls

nsel,s,loc,x,200e-6,250e-6

nsel,r,loc,y,-1e-6,0

D,all,temp,298.15

alls

nsel,s,loc,x,250e-6,300e-6

nsel,r,loc,y,-0.500e-6,0

D,all,temp,298.15

allsel

solve

finish.

APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS

Parra, F. T. S. , Santos, S. G. , Marques, A. E. B. and Martini, S. ; “Electroless deposition of CuNiP alloys onto silicon surfaces”; 22nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices; Sociedade Brasileira de Microeletrônica (SBMicro) 2007, Rio de Janeiro, Brasil.

Parra, F. T. S. , Santos, S. G. , Marques, A. E. B. and Martini, S.; “Growth mechanisms of nanostructured electroless CuNi(P) alloys onto silicon surfaces”; VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais (SBPMat) 2007, Natal, Brasil.

Parra, F. T. S. , Santos, S. G. , Marques, A. E. B. and Martini, S. ; “Characterization of Cu/Cu_{0,4}Ni_{0,4}P_{0,2} thermocouples fabricated on silicon surfaces using electroless deposition”; Microelectronics Technology and Devices – SBMicro 2009; ecs transactions Vol.23 No.1, p.165 – 171; New Jersey, USA.