

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**DISPOSITIVO PARA ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
SEMICONdutoRES UTILIZADOS COMO SENSORES DE GÁS**

LEANDRO TEDESCO ROSSETTO

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, maio de 2021

CIP - Catalogação na Publicação

Tedesco Rossetto, Leandro

Dispositivo para análise e caracterização de materiais semicondutores utilizados como sensores de gás. / Leandro Tedesco Rossetto. -- 2021.

137 f.

Orientadora: Raquel Giulian.

Coorientador: Livio Amaral.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Semicondutores. 2. Instrumentação. 3. Sensores de gás. I. Giulian, Raquel, orient. II. Amaral, Livio, coorient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DISPOSITIVO PARA ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
SEMICONDUCTORES UTILIZADOS COMO SENSORES DE GÁS

LEANDRO TEDESCO ROSSETTO

Dissertação realizada sob a orientação da Prof.a Dr.a Raquel Giulian e coorientação do Prof. Dr. Livio Amaral, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, maio de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço à UFRGS pelos conhecimentos adquiridos na graduação (Engenharia Elétrica) e mestrado (Ciência dos Materiais), os quais são de grande valia técnica e profissional. Agradeço todo o ensinamento e o apoio dado pelos professores do programa de pós-graduação nas disciplinas cursadas, e sobretudo aos meus orientadores, no projeto e na execução do equipamento descrito nessa dissertação. Quero frisar também a importância para o desenvolvimento desse dispositivo de todos os laboratórios dessa Universidade, envolvidos diretamente no trabalho, como o Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN), o Centro de Microscopia e Microanálise (CMM), o Laboratório de Microeletrônica (LμE), e, principalmente, o Laboratório de Implantação Iônica (LII) com sua equipe técnica (colegas de trabalho).

Por último, mas não menos importante, quero agradecer a minha família (pai, mãe, irmão), minha filha e minha eterna namorada, além de meus amigos, tanto do trabalho e da faculdade, quanto os mais longevos. Todos ajudaram de uma certa forma, seja incentivando, seja compreendendo os momentos difíceis que fazem parte dessas etapas de formação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
LISTA DE FABRICANTES DE EQUIPAMENTOS COMERCIAIS	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	16
2. CONCEITOS E MODELOS TEÓRICOS.....	21
2.1 RESISTIVIDADE - TÉCNICA POR QUATRO PONTAS.....	21
2.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SEMICONDUTORES: CONCEITOS	25
2.3 PARÂMETRO ZT	27
2.4 FLUXO MÁSSICO DE GÁS.....	29
2.5 EFEITO HALL.....	31
2.6 FILMES FINOS SEMICONDUTORES	33
3. ERAD-STF: CONCEPÇÃO, PROJETO E MONTAGEM.....	35
3.1 ERAD-STF – ESQUEMA GERAL.....	35
3.2 ERAD-STF – CONDIÇÕES E FAIXA DE VALORES DE FUNCIONAMENTO.....	39
3.3 ERAD-STF – DIGITALIZAÇÃO E INTEGRAÇÃO DOS CONTROLES DE MEDIDAS	41
3.3.1 Conversores AD.....	41
3.3.2 Fonte de corrente.....	43
3.3.3 Controle Térmico	45
3.3.4 Exibição e controle	47
3.4.5 Fontes de Alimentação	48
3.4.6 Injetor/misturador de Gases.....	49

3.4.6.1	Descrição Geral e Circuitos eletrônicos	49
3.4.6.2	Compensação de erros, condições e valores de funcionamento	53
4.	TESTES DE FUNCIONALIDADE DO ERAD-STF	55
4.1	AMOSTRAS	55
4.2	RESISTIVIDADE DE SEMICONDUTORES EM TEMPERATURA AMBIENTE ...	57
4.3	COMPARATIVO ENTRE DADOS MEDIDOS E MODELOS TEÓRICOS	60
4.4	RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	61
4.5	PARÂMETROS TERMOELÉTRICOS	64
5.	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
	ANEXO A	81
	ANEXO B	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de componentes sensores de gases com tecnologia MOX e encontrados comercialmente (fabricante IDT) ⁶	17
Figura 2 - Disposição elétrica e geométrica da amostra na medição por dois pontos.....	21
Figura 3 - Representação esquemática da resistência total, entre dois pontos em uma amostra genérica (em cinza). Em amarelo, vermelho e azul estão indicadas a resistência de contato, de espalhamento e intrínseca da amostra, respectivamente.	22
Figura 4 - Disposição elétrica e geométrica da amostra na medição por quatro pontos.	23
Figura 5 - Comportamentos típicos de resistividade elétrica em função da temperatura para materiais isolantes, semicondutores e condutores (fora de escala).	25
Figura 6 - Estrutura de bandas de um semicondutor genérico (<i>bandgap</i> direto). Energia por vetor k	27
Figura 7 - Ilustração para obtenção quantitativa do parâmetro S em uma amostra genérica de área transversal A e comprimento L (cinza). Obtenção de dois pontos de temperatura e dois pontos de tensão.	28
Figura 8 - Diagrama esquemático de um fluxímetro de Thomas ²⁶ e o efeito térmico do aquecedor (distribuição nas cores de amarelo ao vermelho) no sensor de fluxo. Efeito causado em duas situações distintas: sem fluxo de gás (T_2 igual a T_1) e com fluxo de gás no sentido da esquerda para a direita (T_2 com temperatura superior a T_1).	31
Figura 9 - Influência do campo magnético B sobre corrente elétrica I aplicada na amostra. Lado esquerdo: amostra sem presença de campo e lado direito: sob efeito de campo magnético.	32
Figura 10 - Variação da resistividade e mobilidade elétrica em função da espessura de um filme semicondutor de InSb ²⁷	34
Figura 11 - Diagrama esquemático da estrutura completa do equipamento e foto com as partes indicativas. (I) eletrônica, (II) base de medição, (III) câmara selada, (I) seletor de tensão AC, (2) porta USB, (3) chave liga/desliga, (4) fusível de proteção, (5) entrada de sinal e alimentação auxiliar, (6) botões de comando, (7) visor LCD, (8) ventilador de refrigeração, (9) ajuste de corrente injetada, (10) <i>feed-throughs</i> , (11) tampa de fixação/vedação, (12) válvula para medidor e (13) válvula entrada de gás.....	35

Figura 12 - Diagrama esquemático da estrutura para fixação de amostras. (1) chave seleção aquecimento, (2) sondas de medição, (3) massa de esfriamento superficial, (4) sensores de temperatura, (5) fixador de amostras, (6) massa de aquecimento superficial e (7) massa de aquecimento global.	37
Figura 13 - Detalhe de posicionamento da amostra. (1,3) Massas de aquecimento e resfriamento superiores, (2) sondas de medição elétrica, (4) amostra, (5, 6) sensores de temperatura Pt-100, (7) massa de aquecimento de base, (8) molas, (9) parafuso de fixação. .	38
Figura 14 - Misturador e/ou injetor de gases: (1) conector de saída de gás, (2) porta USB 2.0, (3) botão de reinício/seleção de gás, (4) visor, (5) sinal de saída, (6) chave liga/desliga, (7) alimentação auxiliar, (8) válvula de entrada de gás, e (9) botões de calibração.	39
Figura 15 - Circuito dos conversores AD.....	43
Figura 16 - Fonte de corrente contínua com ajuste.	44
Figura 17 - Circuito de leitura de temperatura com atuador PWM.....	47
Figura 18 - Circuitos de exibição, botões de controle, entrada de sinal e alimentação do medidor de vácuo.	48
Figura 19 - Fontes de alimentação de uso interno do equipamento.	49
Figura 20 - Diagrama esquemático do misturador de gases controlado. Indicados no diagrama estão: válvula de entrada (1), junções/emendas Tee (2), medidor de fluxo mássico (3), manômetro (4), válvula de alívio (5), processador (6) e exibição (7) e controles (8).....	50
Figura 21 - Circuito do sensor de fluxo com realimentação.	52
Figura 22 - Circuito sensor de pressão.	52
Figura 23 - Circuitos de exibição e controle.	53
Figura 24 – a) Ilustração com indicadores dimensionais de amostras com geometria retangular (em cinza). L é o comprimento, H a largura e t a espessura da amostra. Em verde é representada a dimensão mínima de amostra, enquanto $T1$ e $T2$ são os sensores de temperatura de superfície. Figuras obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras não irradiadas de b) $In_{0.8}Ga_{0.2}Sb$, c) $In_{0.6}Ga_{0.4}Sb$ e d) $In_{0.5}Ga_{0.5}Sb$, mostrando a seção transversal das amostras, a partir do qual foi possível medir a espessura dos filmes.	56
Figura 25 - Exemplo para correta medição com a amostra de InSb. Em cinza, a amostra de filme, em amarelo as oito regiões de medição e, em vermelho, a zona proibitiva.....	59
Figura 26 - Resistividade de filmes finos de Pd depositados sobre substrato de vidro ²⁹	60
Figura 27 - Resistência de folha de amostras de filmes de GaAs e InSb em função da temperatura.....	61
Figura 28 - $\ln(R_s)$ em função de $1/T$ para os semicondutores GaAs e InSb.....	62

Figura 29 - Região linear do gráfico de $\ln(R_s)$ em função de $1/T$ para os semicondutores GaAs e InSb.....	63
Figura 30 - Condutividade Térmica de semicondutores $In_{1-x}Ga_xSb$ não irradiados. As incertezas dos pontos medidos são menores que 1,2%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.	65
Figura 31 - Condutividade Térmica de semicondutores $In_{0.8}Ga_{0.2}Sb$ irradiados com diferentes fluências. As incertezas dos pontos medidos são menores que 1,2%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.	66
Figura 32 - Coeficiente de Seebeck de semicondutores $In_{1-x}Ga_xSb$ não irradiados. As incertezas dos pontos medidos são menores que 2,5%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.	67
Figura 33 - Coeficiente de Seebeck de semicondutores $In_{0.8}Ga_{0.2}Sb$ irradiados com diferentes fluências. As incertezas dos pontos medidos são menores que 2,5%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.	68
Figura 34 - Condutividade Elétrica de semicondutores $In_{1-x}Ga_xSb$ não irradiados. As incertezas dos pontos medidos são menores que 5,2%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.	69
Figura 35 - Condutividade Elétrica de semicondutores $In_{0.8}Ga_{0.2}Sb$ irradiados com diferentes fluências. As incertezas dos pontos medidos são menores que 5,2%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.	70
Figura 36 - Parâmetro ZT de semicondutores $In_{1-x}Ga_xSb$ não irradiados. As incertezas de todos os pontos são menores que os símbolos representativos das curvas.	71
Figura 37 - Parâmetro ZT de semicondutores $In_{0.8}Ga_{0.2}Sb$ irradiados. As incertezas de todos os pontos são menores que os símbolos representativos das curvas.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dimensões das amostras utilizadas para testar o funcionamento do equipamento (t - espessura, L - largura e H - comprimento). A incerteza na espessura t é 10%, a incerteza em L e H é 0,02 mm.	57
Tabela 2 - Dados obtidos por técnicas de quatro pontas e Efeito Hall.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μ	Micro (10^{-6})
A	Ampère
ADC	Conversores Analógico-Digital
bar	Unidade de pressão (1 bar equivale a 10^5 Pa)
C++	Linguagem de programação
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente Contínua
CLM	Caminho Livre Médio dos elétrons
cm	Centímetros
cm ²	Centímetros quadrados
CMM	Centro de Microscopia e Microanálise
ddp	Diferença de potencial
ERAD-STF	Electrical Resistivity Analyzer for Semiconductor Thin Films
eV	Elétron-volt
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
Ga	Gálio
Ga ₂ O ₃	Óxido de gálio
GaAs	Arseneto de gálio
GaSb	Antimoneto de gálio
In	Índio
In ₂ O ₃	Óxido de índio
InSb	Antimoneto de índio
ISA	International Society of Automation
K	Kelvin
k	Kilo (10^3)
L μ E	Laboratório de Microeletrônica
LCD	Liquid Crystal Display
LCN	Laboratório de Conformação Nanométrica
LII	Laboratório de Implantação Iônica
LVLPL	Low-Voltage, Low-Power

M	Mega (10^6)
m	Mili (10^{-3})
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
mm	Milímetros
mol	Quantidade de matéria
MOSFET	Transistor de Efeito de Campo de Óxido de Metal Semicondutor
MOX	Metal-Oxide Semiconductor
n	Nano (10^{-9})
nm	Nanometro
NTC	Negative Temperature Coefficient sensor
°C	Grau Celsius
Pd	Paládio
PID	Controlador Proporcional-Integrativo-Derivativo
ppm	Partes por milhão
PWM	Modulação por largura de pulso
SEM	Scanning Electron Micrograph
Si	Silício
SiO ₂	Dióxido de silício
SnO ₂	Dióxido de estanho
TEG	Geradores Termoelétricos
TMFS	Thermal-Mass-Flow-Sensors
Torr	Unidade de pressão (1 Torr equivale a 133,32 Pa)
USB	Universal Serial Bus
V	Volt
WO ₃	Trióxido de tungstênio
ZnO	Óxido de zinco
Ω	Ohm

LISTA DE FABRICANTES DE EQUIPAMENTOS COMERCIAIS

Jandel Engineering

Fabricante de ponteiros para uso em técnicas de quatro pontos. Desenvolve ferramentas automatizadas, e equipamentos simples de medição de resistividade de bancada para a indústria de semicondutores, bem como para universidades, trabalhos de laboratório e aplicações de pesquisa.

Website: <https://www.jandel.co.uk/>

Materials Development Corporation (MDC)

Fabricante de sondas *Mercury* disponível comercialmente para medições não destrutivas de *wafer*. Desenvolve instrumentos de medição I-V e *plotter* computadorizado, além de algoritmos de análise para medições MOS I-V computadorizadas.

Website: <http://www.mdc4cv.com/index.htm>

Ossila Ltd

Fornecedor de componentes, equipamentos e materiais para permitir pesquisas científicas. Fabricante de equipamentos como *Spin Coater*, sistema de teste de células solares I-V, ponteiros de quatro pontas, e mesas de teste elétrico.

Website: <https://www.ossila.com/>

RESUMO

O trabalho apresentado nessa dissertação consiste fundamentalmente no estudo (projeto), desenvolvimento e teste de um dispositivo eletrônico destinado à obtenção de parâmetros elétricos e térmicos, como resistividade elétrica, *bandgap*, condutividade térmica e coeficiente de Seebeck, baseando-se em técnicas de aquisição por quatro pontas e processamento digital dos sinais analógicos adquiridos. A ferramenta como um todo é destinada à medição desses parâmetros sobre filmes finos (nanométricos) semicondutores, especialmente destinados para análise e desenvolvimento de sensores de gás, ou de termo geradores. O dispositivo permite uma ampla gama de recursos, possibilitando variações de temperatura e pressão sobre a amostra, com o recurso da inserção de gases específicos (ou misturas) em uma câmara selada dedicada para as operações. Detalhes do equipamento são descritos ao longo do trabalho, onde são relatadas as peculiaridades de uso e tolerâncias nas medidas. Testes preliminares, com o intuito de demonstrar todas as suas ferramentas e especificidades, demonstraram o ERAD-STF (*Electrical Resistivity Analyzer for Semiconductor Thin Films*) ser adequado para as aplicações propostas, indicando medição precisa das propriedades elétricas de filmes finos, como de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$, irradiados ou não com íons pesados, de materiais condutores e de semicondutores em geral.

Palavras-chave: Resistividade elétrica; *bandgap*; condutividade térmica; coeficiente de Seebeck; quatro pontas; filmes finos; semicondutores.

ABSTRACT

The work presented in this dissertation consists fundamentally in the study (project), development and testing of an electronic device for obtaining electrical and thermal parameters, such as electrical resistivity, bandgap, thermal conductivity and Seebeck coefficient, based on acquisition techniques by four points and digital processing of the acquired analog signals. The tool as a whole is intended to measure these parameters on thin (nanometric) semiconductor films, in particular those used for analysis and development of gas sensors, or thermo generators. The device allows a wide range of measurements, enabling variations in temperature and pressure on the sample, with the possibility of inserting specific gases (or mixtures) in a sealed chamber dedicated to the operations. Details of the equipment are described throughout the work, where the peculiarities of use and tolerances in the measurements are reported. Preliminary results demonstrated the ERAD-STF (Electrical Resistivity Analyzer for Semiconductor Thin Films) is suitable for the proposed applications, being able to perform accurate measurements of the electrical properties of thin films, like of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$, irradiated or not with heavy ions, or conductor and semiconductor materials in general.

Keywords: Electrical resistivity; bandgap; thermal conductivity; Seebeck coefficient; four-point probe; thin films; semiconductors.

1. INTRODUÇÃO

Resistividade elétrica é uma das grandezas mais utilizadas em dispositivos de instrumentação. Ela representa a característica que um determinado material tem de dificultar a passagem de um fluxo de cargas elétricas através dele¹. Sua representação é dada no sistema internacional de unidades como sendo ohm-metro, e o inverso dessa grandeza é conhecida como condutividade elétrica (unidade mhos/m ou Siemens/m)².

Vários dispositivos eletrônicos utilizam a variação da magnitude da resistividade elétrica de um material como forma de medir alterações ou modificações de propriedades físicas, químicas ou biológicas. Dentre eles, podemos citar os termistores (temperatura)³, os extensômetros (peso, dilatação), os foto resistores (luz), os pressostatos (pressão), e os sensores de gás, de umidade e de concentração.

Os dispositivos que se baseiam na variação da resistividade correspondem aos elementos mais fundamentais no sistema de sensoriamento eletrônico. Eles permitem “traduzir”, direta ou indiretamente, os fenômenos físico/químicos que ocorrem – basicamente as alterações significativas na concentração de portadores de carga majoritários (que na maioria dos casos são os elétrons) quando sobre eles atua uma determinada excitação externa – e são passíveis de serem apropriadamente interpretados e analisados. Idealmente, se esses dispositivos forem construídos utilizando-se de baixas tensões e baixas potências elétricas, os chamados LVLP (*Low-Voltage, Low-Power*), tem-se uma maior adequação no uso do sensor, possibilitando, assim, o sensoriamento remoto, com redução de seu custo (fatores econômicos) e menor impacto no meio ambiente, o que é sempre relevante no emprego desses dispositivos e no desenvolvimento de novos projetos⁴.

Mais comumente utilizados até hoje para sensoriamento de gases estão, basicamente, os Cromatógrafos e os MOX (*Metal-Oxide Semiconductor*), que se baseiam em variações no parâmetro de resistência elétrica, através de transduções indireta e direta, respectivamente. Contudo, suas empregabilidades baseiam-se na aplicação de técnicas de aferição distintas, e são muito dispendiosas economicamente e/ou energeticamente.

Os “Cromatógrafos” são os dispositivos usados há mais tempo e que operam em função da variação de condutividade térmica existente entre as moléculas gasosas. Para realizar a medição, o dispositivo separa os diferentes gases entre suas colunas (duas ou mais) e mede o

gradiente térmico existente entre cada uma delas. Como característica desses sensores, sua medição é feita de forma indireta, ou seja, nesse caso, se faz necessário uma transdução inicial de química para térmica e, por fim, de térmica para elétrica⁴.

Já os dispositivos MOX são sensores baseados em semicondutores do tipo metal-óxido, tais como SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 , Fe_2O_3 e o Ga_2O_3 , que apresentam alta sensibilidade na detecção de gases (faixa na ordem de ppm). Embora produzidos com tecnologias atuais na geometria de filmes finos, a partir de depósito desses materiais em substratos diversos, sua aplicabilidade depende da adição de materiais nobres, como platina ou paládio, e da geração de gradientes de temperatura na ordem de centenas de graus Celsius, portanto demandando alto custo e alto consumo energético global do dispositivo, fatores ponderáveis como aspectos negativos. Por outro lado, como aspecto positivo, sua fabricação atualmente é bastante padronizada dentro da indústria da microeletrônica⁵.

Na figura 1, apenas para uma ilustração visual, são mostrados alguns exemplos destes dispositivos quando encapsulados.

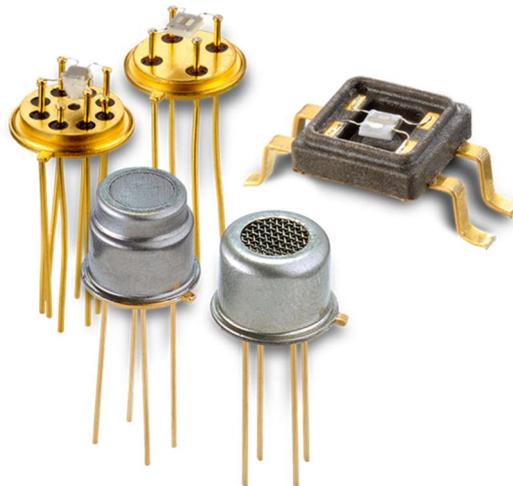


Figura 1 - Exemplos de componentes sensores de gases com tecnologia MOX e encontrados comercialmente (fabricante IDT)⁶.

Para dispositivos LVLP, a mais importante característica é que o material semicondutor deva estar na denominada “geometria de filmes finos”, quer dizer, um

paralelepípedo com área de base na ordem de algumas dezenas, ou centenas de micrometros quadrados (μm^2) e espessura tipicamente entre 1 e 1000 nanometros⁷⁻⁹.

Quando é possível obter-se um material semicondutor nesta geometria de filmes finos, tem-se alguns fatores importantes, sendo bem comprovados: (1) melhor e maior controle de suas características (reprodutibilidade na produção), (2) menor custo por empregar menor quantidade de materiais, e (3) melhor eficiência energética. Como pode ser visto da literatura, em períodos mais recentes, houve um aumento significativo no estudo destes semicondutores na geometria de filmes finos⁷⁻⁹.

Para mensurar tais materiais, as medições de resistividade demandam técnicas analíticas precisas – “medida de quatro pontas” – e que são utilizadas em dispositivos já comercializados, mas adquiridos apenas através de importações. Há bastante tempo, medidas de quatro pontas vêm sendo utilizadas em medições de amostras massivas e policristalinas, e tem-se mostrado bem adequadas em estruturas que apresentam grande relação área de superfície/volume, como é o caso em filmes finos.

Em particular, esta condição de maior área de superfície por volume é mais imperativa ainda nas denominadas estruturas semicondutoras de espessura nanométrica e porosas, pois favorece substancialmente as reações químicas de superfície. Como decorrência, esse fator característico peculiar pode aumentar consideravelmente a sensibilidade e precisão de um sensor que venha a ser desenvolvido a partir desses materiais porosos, nanométricos.

Diversas rotas são descritas atualmente na literatura para produzir o aumento de porosidade em compostos sólidos^{10,11,14,15}. Dentre elas está a técnica de implantação/irradiação por feixe de íons, a qual foi empregada nas amostras que serviram de teste e caracterização para o dispositivo construído. Essa técnica consiste, basicamente, em produzir um feixe de íons com uma determinada energia e fazê-lo colidir com um alvo. O resultado disso gera uma modificação estrutural significativa, devido aos danos causados pelas colisões de íons incidentes com os átomos que compõem o material alvo.

Já é conhecido que filmes finos semicondutores de InSb e GaSb, quando irradiados/implantados por feixes de íons, apresentam uma mudança dramática em sua morfologia, adquirindo uma estrutura porosa que se assemelha a de espumas¹⁰⁻¹³. Tais estudos, embora preliminares, representam promissoras aplicações no sensoriamento de gases, ou ainda, considerando outra área de aplicação, em geradores termoelétricos (TEG – *Thermoelectric Generator*). A eficiência atual dos materiais TEG de mercado fica abaixo de 6%, contudo

publicações recentes, englobando filmes finos de InSb e GaSb, já demonstraram potencializar esse parâmetro^{16,17}.

Atualmente, alguns fabricantes de equipamentos eletrônicos comercializam dispositivos dedicados para medição de resistividade elétrica. Fabricantes como a Jandel Engineering, a MDC, ou a Ossila, desenvolvem produtos de qualidade reconhecida e com alta precisão, mas, além de bastante onerosos, normalmente são dedicados para obtenção de dados em pastilhas inteiras (*wafers*) de semicondutores, principalmente destinados para controle de produção em plantas industriais, ou para uso em geral. Além disto, tais equipamentos não permitem medições em função do fluxo de gases, ou de variações de temperatura na amostra.

No contexto acima descrito, esta dissertação consistiu em:

- a) Concepção do projeto, desenvolvimento, confecção e completa caracterização de um equipamento para realizar medidas de resistividade (método de quatro pontas), que inicialmente passou a ser denominado “*Electrical Resistivity Analyzer for Semiconductor Thin Films*”, ou ERAD-STF. Ele foi destinado – nesta primeira etapa – para uso no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, permitindo assim uma bem definida sequência de irradiação de amostras e posterior medição da resistividade dos filmes irradiados;
- b) Concepção de projeto, construção e caracterização da parte da câmara dedicada à injeção e mistura de gases;
- c) Concepção de projeto, construção e caracterização do interfaceamento para obtenção e processamento de todos os resultados gerados pelo dispositivo, sendo eles: resistividade elétrica, pressão, volumes (ou fluxos dos gases na câmara), gradientes de temperatura nas amostras, condutividade térmica e coeficiente de Seebeck.
- d) Medição das propriedades elétricas e termoelétricas de amostras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ que serviram também para caracterização do equipamento ERAD-STF. Cabe salientar que a análise dos resultados obtidos, quanto à interpretação dos mecanismos físicos fundamentais que resultam na formação de espumas nanométricas nas amostras irradiadas, não são objetivos desta dissertação e por isso não são apresentadas e nem discutidas no presente trabalho, mas podem ser vistos nas seguintes referências^{18,19}.

A dissertação foi separada conforme capítulos apresentados a seguir:

No capítulo 2, CONCEITOS E MODELOS TEÓRICOS, são abordados alguns conceitos básicos, definições, nomenclaturas que são usados ao longo dos próximos capítulos: RESISTIVIDADE, ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SEMICONDUTORES, PARÂMETRO ZT, dentre outros.

No capítulo 3, ERAD-STF: CONCEPÇÃO, PROJETO E MONTAGEM, são descritas detalhadamente a concepção, a construção, natureza e funções das diversas partes, controles, módulos de interfaceamento com computador, e estrutura mecânica do dispositivo ERAD – STF. São relatados também todos os circuitos eletrônicos incorporados no dispositivo: conversores AD para cada uma das medidas, fonte de alimentação, aquecimento e medidas de temperatura, e como cada uma delas se interconecta para aquisição e processamento dos dados.

No capítulo 4, TESTES DE FUNCIONALIDADE DO ERAD-STF, são apresentados os procedimentos adotados e suas respectivas medidas para testes e certificação da aplicabilidade do dispositivo.

No capítulo 5, CONCLUSÕES, são sintetizados os resultados e, em conjunto com as definições da teoria física, são sumarizadas as principais conclusões.

2. CONCEITOS E MODELOS TEÓRICOS

2.1 RESISTIVIDADE - TÉCNICA POR QUATRO PONTAS

Na figura 2, é apresentado o esquema básico de medição por duas pontas de resistência elétrica de uma amostra semicondutora genérica. Corrente elétrica I e tensão V são, respectivamente, injetadas e medidas pelas mesmas duas sondas.

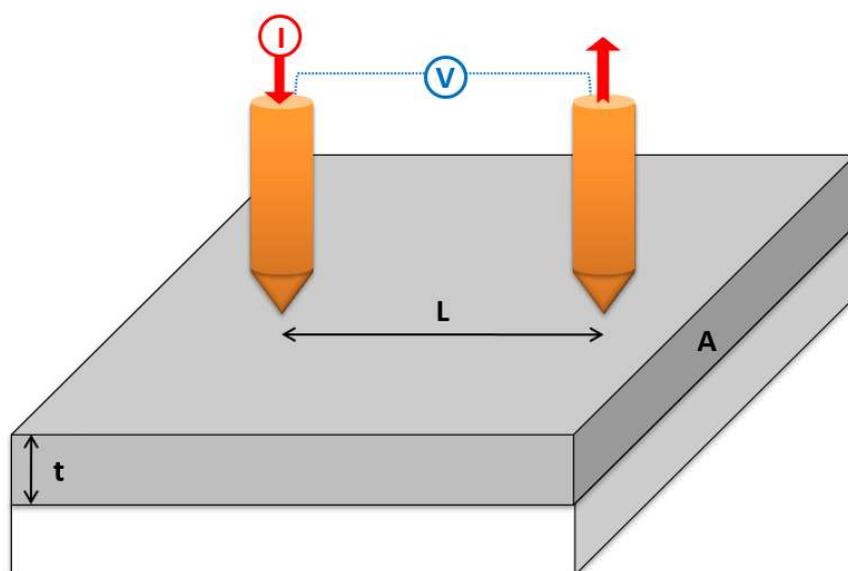


Figura 2 - Disposição elétrica e geométrica da amostra na medição por dois pontos.

A amostra (camada cinza na figura 2) tem uma secção transversal A e uma espessura t , e está depositada sobre uma base de material com características elétricas isolantes (camada branca na figura).

Considerando um fluxo de corrente contínua I , a resistência total R_t em unidade de ohms, quando medida entre dois contactos separados por uma distância L e desprezando a resistência nos cabos de medição, é dada pela equação 1:

$$R_t = R + 2.R_{sp} + 2.R_c \quad (\text{eq. 1})$$

R_t é formada pela soma de três termos, quais sejam: i) resistência intrínseca da amostra (R); ii) soma das resistências de espalhamento (R_{sp}), e iii) resistência de contato com os dois terminais de medição (R_c).

Na figura 3 temos, de forma esquemática, as componentes da equação 1, cuja soma resulta na resistência total R_t entre dois pontos genéricos de medição.

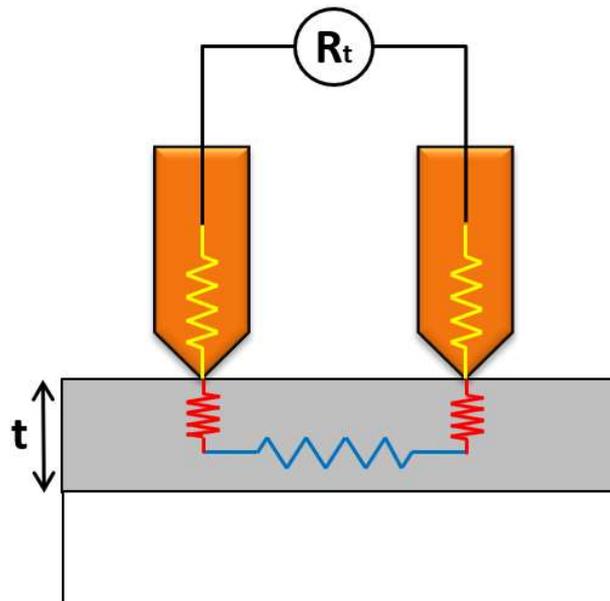


Figura 3 - Representação esquemática da resistência total, entre dois pontos em uma amostra genérica (em cinza). Em amarelo, vermelho e azul estão indicadas a resistência de contato, de espalhamento e intrínseca da amostra, respectivamente.

Experimentalmente, observa-se que medir a resistência total desta maneira, ou seja, medição por dois pontos, é de certa forma imprecisa. No entanto, nas situações nas quais predomina majoritariamente a resistência de espalhamento R_{sp} , a equação 1 pode ser simplificada, eliminando a resistência de contato e aumentando, assim, a precisão. Para tanto, utiliza-se o denominado método das quatro pontas, o qual representa uma ótima alternativa para comparação entre amostras diferentes, com tamanhos e formatos que podem ser os mais variados. Na figura 4 é apresentado um esquema ilustrativo deste método para amostras compostas por filmes finos.

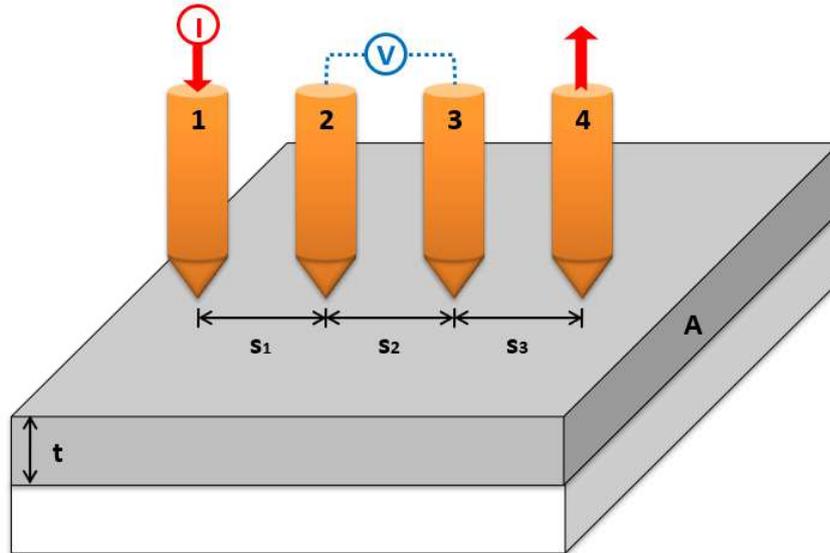


Figura 4 - Disposição elétrica e geométrica da amostra na medição por quatro pontos.

A partir dos pressupostos, pode-se considerar a definição de resistividade elétrica (ρ):

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{L} \quad (\text{eq. 2})$$

Obedecendo ao distanciamento entre os quatro eletrodos posicionados sobre a amostra como sendo s_1 , s_2 e s_3 , e aplicando uma corrente contínua I entre as sondas externas, indicadas na figura 4 como ponteiras 1 e 4, pode-se afirmar que a diferença de potencial V entre as duas sondas internas (ponteiras 2 e 3) é análoga à equação para apenas duas sondas de contato, mas agora considerando a injeção de corrente separadamente da medida de tensão. Logo, a resistividade elétrica, expressa na equação 2, pode ser reescrita para a tensão encontrada na sonda 2 (V_2) e na sonda 3 (V_3), em relação a um potencial terra de referência ²⁰:

$$V_2 = \frac{\rho \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 - s_3} \right) \quad (\text{eq. 3})$$

$$V_3 = \frac{\rho \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (\text{eq. 4})$$

a partir do qual pode-se reescrever a equação 2:

$$\rho = \frac{(V_2 - V_3)}{I} \cdot \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right)} \quad (\text{eq. 5})$$

Considerando as quatro sondas posicionadas no mesmo plano e equidistantes entre si ($s = s_1 = s_2 = s_3$), e V como sendo a diferença de tensão entre V_2 e V_3 , pode-se resumir a equação 5:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{eq. 6})$$

Essa relação é essencialmente válida caso a espessura e a superfície da amostra tendam ao infinito (*bulk*). Quando não é o caso, um fator de correção f deve ser adicionado, para t menor que $s/2$ ²¹:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \cdot f \quad (\text{eq. 7})$$

Para filmes finos, com espessura do filme (t) menor que a metade do comprimento da amostra, o fator de correção geométrico f pode ser aproximado por:

$$f = \frac{t}{s} \cdot \frac{1}{2 \cdot \ln(2)} \quad (\text{eq. 8})$$

Mas esse fator de correção só é possível se os contatos das sondas estão distantes de cantos e bordas da amostra (zona proibitiva da amostra) em uma proporção de quatro vezes a distância (s) entre os eletrodos (podendo, assim, ser considerado como uma amostra de dimensões infinitas)²⁰.

A partir das equações 7 e 8, a resistividade elétrica fica então definida como:

$$\rho = \frac{2 \cdot \pi \cdot s \cdot t}{2 \cdot \ln(2) \cdot s} \cdot \frac{V}{I} = 4.532 \cdot \frac{V}{I} \cdot t \quad (\text{eq. 9})$$

Onde a expressão $(4.532 \cdot V/I)$ é conhecida como R_s (resistência de folha). A resistência superficial (ou de folha), dada em unidades de ohm/sq, é equivalente numericamente à medida de resistência elétrica de superfície em uma amostra de base quadrada e espessura infinitesimal. Por ser invariante em função das dimensões do filme, possibilita a medição da resistência de diferentes materiais comparativamente, com muito boa precisão.

2.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SEMICONDUTORES: CONCEITOS

A resistividade elétrica de um determinado material tem relação direta com a estrutura eletrônica e respectivos *bandgaps* entre níveis de energia. Tanto que é possível distinguir classes de materiais diferentes, através de comportamentos de resistividade elétrica distintos, quando submetidos a variações de temperatura (figura 5).

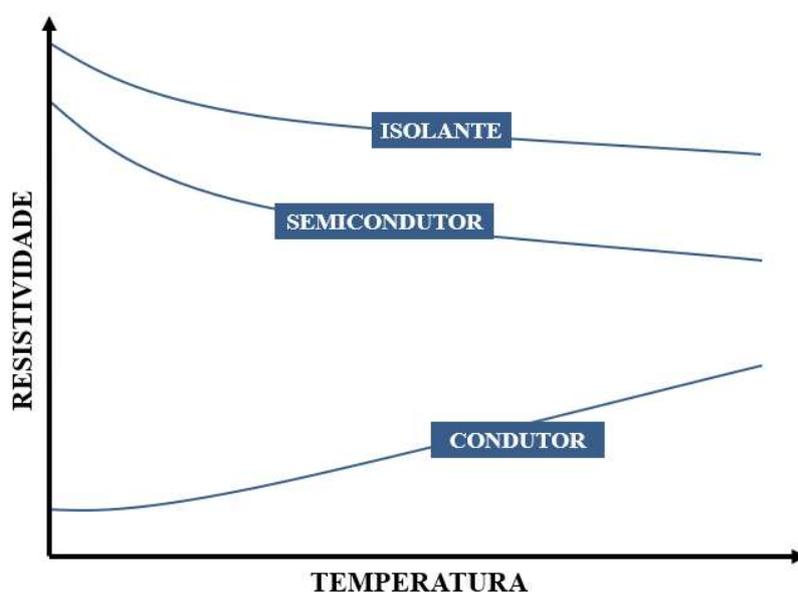


Figura 5 - Comportamentos típicos de resistividade elétrica em função da temperatura para materiais isolantes, semicondutores e condutores (fora de escala).

Essa condutividade elétrica depende de parâmetros como densidade de portadores das bandas de condução e de valência e mobilidade eletrônica. Logo, a determinação do *bandgap* de um semicondutor é primordial para que o material possa ser utilizado no desenvolvimento de sensores.

A condutividade elétrica pode ser definida como um processo termicamente ativado²², dado por:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu_n + p \cdot e \cdot \mu_p = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}} \quad (\text{eq. 10})$$

Onde σ_0 é uma constante, e é a carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C), μ_p e μ_n as mobilidades de lacunas e elétrons, respectivamente, k_B é a constante de Boltzmann ($8,6 \times 10^{-5}$ eV/K), E_g é a energia de *bandgap*, T é a temperatura (Kelvin), além das densidades de lacunas (p) e elétrons (n) (intrínsecos e extrínsecos). Considerando os elétrons os portadores majoritários de semicondutores intrínsecos, a densidade n fica diretamente proporcional à energia de *bandgap*:

$$n \propto e^{\frac{-E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}} \quad (\text{eq. 11})$$

Correlacionando com os dados obtidos por instrumentação, pode-se reescrever a equação 10 como função da resistividade elétrica, visto que ela depende estritamente da densidade de portadores, ou seja:

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{\frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}} \quad (\text{eq. 12})$$

Ou ainda, após algumas simplificações, onde a resistividade pode ser escrita em função da resistência de folha (R_S):

$$\ln(R_S) = \ln(R_{S0}) + \frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T} \quad (\text{eq. 13})$$

Onde R_{S0} é um ponto hipotético de resistência do material em temperaturas extremamente elevadas. Sendo assim, plotando $\ln(R_S)$ em função de $\frac{1}{T}$ tem-se uma curva que apresenta uma região linear para altas temperaturas. Desta linearidade, determina-se então o valor de $\left(\frac{E_g}{2 \cdot k_B}\right)$, ou seja, o *bandgap*. Essa condição normalmente ocorre para faixas de temperatura acima de 400 K (127 °C). Nessas temperaturas elevadas, além de possuir energia suficiente para excitar elétrons a vencerem a barreira de *bandgap* (E_g na figura 6), a concentração de portadores fica estritamente intrínseca (baixa dependência com os níveis de impurezas e/ou dopantes) e a mobilidade é dominada pelo espalhamento de rede do próprio material (todos os doadores vazios e todos os receptores preenchidos). Vale ressaltar que essa condição (equações 12 e 13) vale apenas na determinação de *bandgaps* diretos.

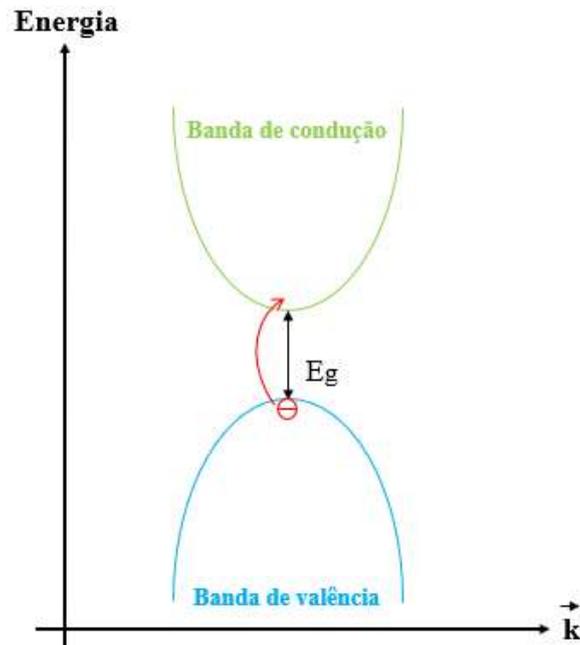


Figura 6 - Estrutura de bandas de um semicondutor genérico (*bandgap* direto). Energia por vetor \vec{k} .

2.3 PARÂMETRO ZT

Os semicondutores InSb e GaSb, utilizados como amostra para teste e avaliação do dispositivo, também têm promissor uso em dispositivos TEG (geradores termoelétricos). Para se obter um parâmetro avaliativo e comparativo de desempenho entre os materiais semicondutores utiliza-se a figura de mérito (Z ou ZT). A figura de mérito, por definição^{23,24}, é adimensional e quantifica a conversão (produção) de energia térmica para elétrica. Ela pode ser escrita como:

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{K} \cdot T \quad (\text{eq. 14})$$

Onde S é o coeficiente Seebeck, K a condutividade térmica, σ a condutividade elétrica, e T a temperatura.

O Coeficiente de Seebeck vem do efeito Seebeck (efeito termoelétrico), o qual mostra que aplicando-se um determinado gradiente térmico (ΔT) em um dado material, ocorre um transporte de uma quantidade proporcional de elétrons da região mais quente para a região

mais fria, produzindo uma diferença de potencial (ΔV). O coeficiente S (em unidades de V/K) é definido como^{23,24}:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} - S_p \quad (\text{eq. 15})$$

onde o termo S_p pode ser atribuído às tensões parasitas de Seebeck, decorrentes da heterogeneidade, dos defeitos do material, ou do tipo de material empregado nas sondas de medição.

O valor de S relativo, considerando o material empregado nas ponteiros de medição, pode ser medido pelo equipamento desenvolvido no presente trabalho. Como precisa-se obter o valor de tensão, a aquisição de dados necessita de apenas duas sondas. A figura 7 esquematiza o processo de obtenção de dados para determinar o parâmetro S , onde é possível visualizar as massas de aquecimento e resfriamento e os pontos para coleta de dados (temperaturas T_q e T_f e suas respectivas tensões geradas):

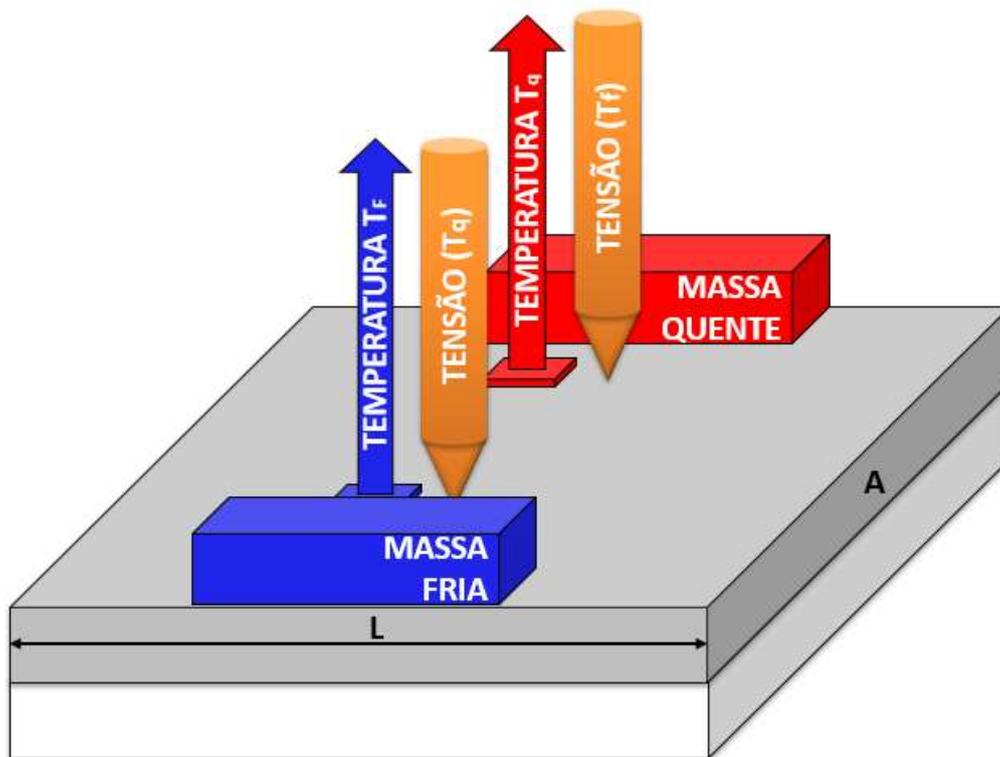


Figura 7 - Ilustração para obtenção quantitativa do parâmetro S em uma amostra genérica de área transversal A e comprimento L (cinza). Obtenção de dois pontos de temperatura e dois pontos de tensão.

Outro parâmetro que forma ZT , a condutividade térmica, considera as características geométricas da amostra (área transversal (A) e comprimento (L)), além da potência térmica necessária (P) para gerar um determinado gradiente térmico (ΔT). Esse parâmetro, dado em $W/m.K$, é definido como:

$$K = \frac{P.L}{A.\Delta T} \quad (\text{eq. 16})$$

2.4 FLUXO MÁSSICO DE GÁS

O fluxo de gases (usualmente em unidades de litros por minuto), pode ser medido considerando as propriedades extensivas, como a massa e o volume. No modelo de gás ideal²⁵ são correlacionados como:

$$p.V = n.R_m.T \quad (\text{eq. 17})$$

onde p é pressão, V é volume, n número molar, R_m é a constante molar dos gases, e T temperatura.

Nas situações em que os gases reais não se comportam como ideais, deve-se incluir um parâmetro de compressibilidade z , e a equação 17 pode ser reescrita, com a constante universal dos gases específica:

$$p.V = z.m.R.T \quad (\text{eq. 18})$$

com

$$R_m = R.M \quad (\text{eq. 19})$$

onde M é a massa molar (peso molecular) de um determinado gás de massa m .

Considerando um sistema fechado com dois recipientes interconectados, onde volume e temperatura são mantidos constantes, mas a pressão está fora de equilíbrio, a derivada em função do tempo da equação 18 define a taxa, ou fluxo mássico $\frac{\partial m}{\partial t}$ entre os dois recipientes fora de equilíbrio:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \quad (\text{eq. 20})$$

onde $\frac{\partial P}{\partial t}$ é a variação de pressão no tempo e α é um parâmetro obtido por processos empíricos de calibração e que correlaciona as duas taxas. Logo, é possível mensurar o fluxo de gás através da variação de massa em um dado instante de tempo. Os dispositivos sensores de fluxo utilizam-se de transduções indiretas, obtendo o fluxo mássico, a partir de variações de temperaturas em pontos específicos do sensor. Gradientes esses gerados em função das propriedades térmicas do gás, principalmente atreladas à condutividade térmica, característica intrínseca de todos os materiais.

A figura 8 mostra esquematicamente um fluxímetro de Thomas²⁶. A variação de temperatura medida entre os dois sensores, localizados um em cada lado do tubo, conectando dois recipientes, representa uma medida indireta (transferência de calor por condutividade térmica) do fluxo de moléculas de gás que fluíram pelo tubo de medição entre os dois volumes. É possível medir o efeito térmico nos sensores T_1 e T_2 , indicado na figura 8 em escala que vai da cor vermelha (mais intenso) à amarela, originado pela presença ou não de um fluxo de gás. A diferença indicada de temperatura, multiplicada por uma constante de calibração, é um valor proporcional ao fluxo de gás que percorreu o tubo de medição.

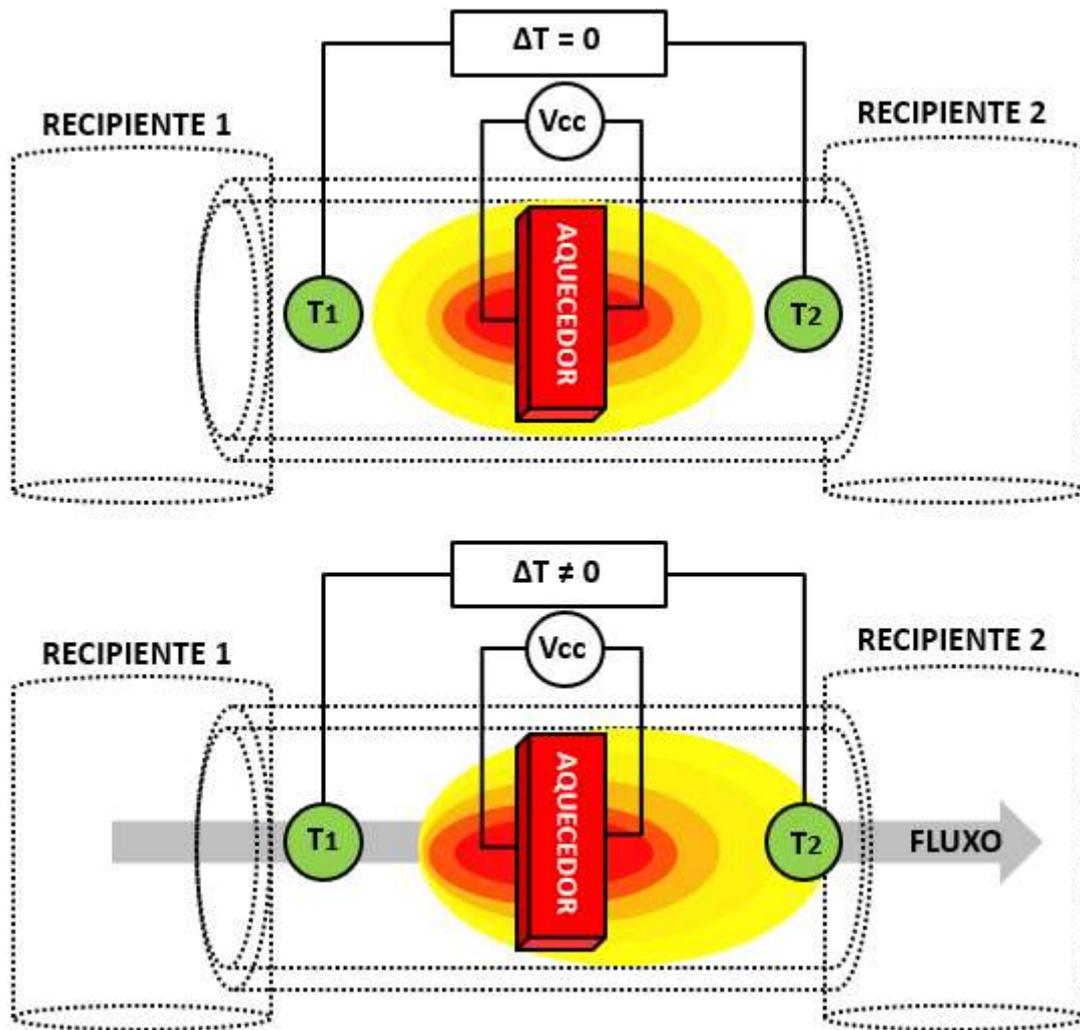


Figura 8 - Diagrama esquemático de um fluxímetro de Thomas²⁶ e o efeito térmico do aquecedor (distribuição nas cores de amarelo ao vermelho) no sensor de fluxo. Efeito causado em duas situações distintas: sem fluxo de gás (T_2 igual a T_1) e com fluxo de gás no sentido da esquerda para a direita (T_2 com temperatura superior a T_1).

2.5 EFEITO HALL

Para validar o dispositivo projetado, foi medida a resistividade de algumas amostras através do emprego de uma técnica diferente: o Efeito Hall. Além de medir valores de resistividade em si, esta técnica permite inferir indiretamente características intrínsecas do material, como a relação do número de portadores majoritários, a facilidade com que esses portadores livres transitam na amostra (mobilidade eletrônica dependente do tempo de

relaxação), além do tipo desses portadores, os quais em semicondutores podem ser elétrons e /ou lacunas.

Na figura 9 são apresentados os parâmetros básicos desta técnica. Ela consiste na aplicação de campos magnéticos transversais \vec{B} sobre amostras, as quais, quando percorridas por uma corrente elétrica contínua I de referência, deslocam a trajetória dos portadores de carga, em função da força magnética \vec{F}_b (ou força de Lorentz). O desvio de trajetória da corrente injetada, após o equilíbrio com a força elétrica \vec{F}_e , gera uma ddp (V_{hall}) característica, entre as faces opostas da amostra. Essa tensão característica pode ser escrita como:

$$V_{hall} = \frac{I \cdot B}{n \cdot q \cdot t} \quad (\text{eq. 21})$$

onde n é a densidade de portadores majoritários, q a carga do elétron e t a espessura do filme amostra. Depreende-se dessa equação o coeficiente de Hall, dado por:

$$R_h = -\frac{1}{n \cdot q} \quad (\text{eq. 22})$$

A mobilidade eletrônica μ pode ser obtida em função do coeficiente R_h e da condutividade elétrica σ , medida por técnicas auxiliares, como a de Van der Pauw:

$$\mu = R_h \cdot \sigma \quad (\text{eq. 23})$$

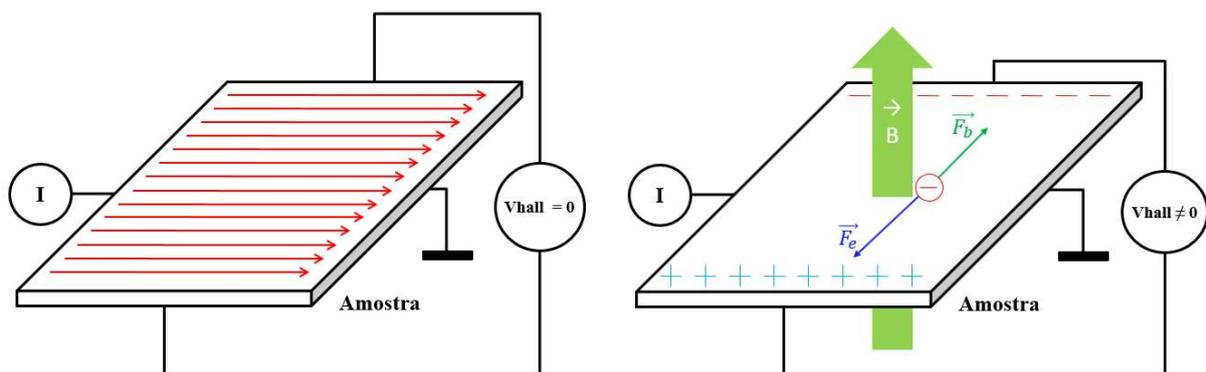


Figura 9 - Influência do campo magnético \vec{B} sobre corrente elétrica I aplicada na amostra. Lado esquerdo: amostra sem presença de campo e lado direito: sob efeito de campo magnético.

Nas medidas de resistividade por Efeito Hall, determina-se quais são os portadores majoritários na amostra, tipo n (elétrons) ou tipo p (lacunas). De posse desse dado, e como sendo usual representar a condutividade de semicondutores em função da densidade de carga dos portadores majoritários e de suas respectivas mobilidades, pode-se anular um dos termos representativos (por possuírem influência desprezível) e considerar a resistividade elétrica como apenas função dos elétrons, ou das lacunas. Para exemplificação, considera-se os elétrons como portadores majoritários, ou seja²²:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q \cdot (\mu_e \cdot n_e + \mu_b \cdot n_b)} \cong \frac{1}{n_e \cdot e \cdot \mu_e} \quad (\text{eq. 24})$$

Onde e , μ_e e n_e representam a carga, a mobilidade e a densidade de elétrons, respectivamente. Sendo assim, a resistividade é inversamente proporcional à densidade de portadores e à mobilidade de elétrons. A densidade volumétrica de elétrons (n) pode ser estimada considerando-se que a densidade medida na superfície da amostra (N_s) é aproximadamente constante por toda sua espessura t , o seja:

$$n = N_s \cdot t \quad (\text{eq. 25})$$

2.6 FILMES FINOS SEMICONDUCTORES

Em geral, a resistividade de materiais semicondutores com espessura nanométrica possui valores significativamente maiores que os mesmos materiais na forma *bulk*. Isto é esperado porque a diminuição progressiva da espessura do material ocasiona a diminuição da concentração de portadores, oriundos da presença de defeitos, como discordâncias de redes cristalinas, fazendo assim que ocorram maiores efeitos de espalhamento de corrente elétrica, ou seja, um efeito de diminuição significativa do caminho livre médio dos elétrons (CLM) e, conseqüentemente, da mobilidade eletrônica^{27,28}. Na figura 10 são ilustrados dois gráficos característicos de um filme de InSb, onde é possível verificar a dependência da resistividade e da mobilidade elétrica pelo valor dimensional da espessura de filme depositado.

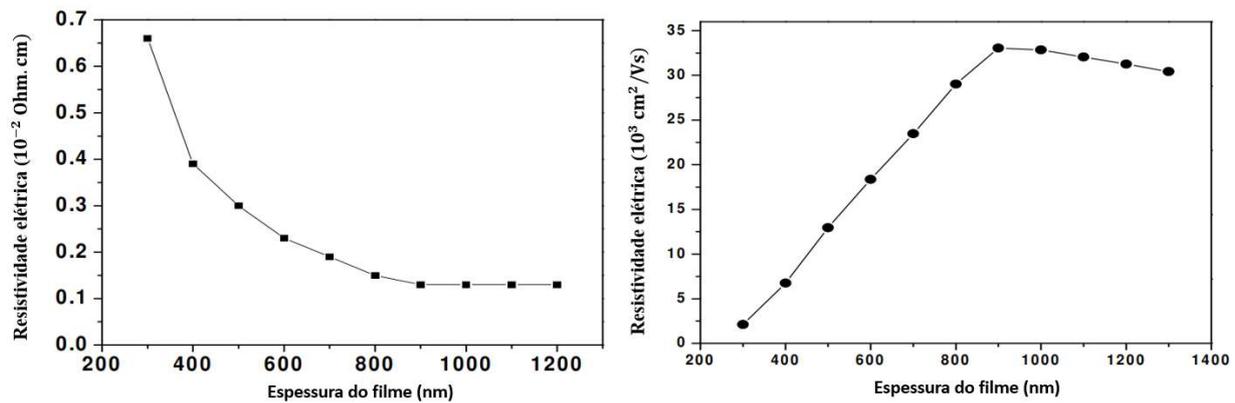


Figura 10 - Variação da resistividade e mobilidade elétrica em função da espessura de um filme semiconductor de InSb²⁷.

Existem modelos teóricos²⁹ que são utilizados para descrever comportamentos de materiais semicondutores em diversas condições, considerando os efeitos intrínsecos destes materiais, quando os mesmos estão na geometria de filmes finos, com espessuras na faixa de poucas dezenas de nanômetros. Esses modelos se baseiam, basicamente, na condição que em filmes extremamente finos ocorre um aumento de resistividade elétrica em função da redução do CLM dos elétrons de condução (redução do tempo de relaxação τ , por conseguinte, da mobilidade), em função de apresentar um aumento de espalhamento desses elétrons nas superfícies, ou seja, restrição à passagem direta de corrente elétrica. Em teoria, pode-se considerar que esse efeito ocorre sempre que o CLM é maior que a metade da espessura do filme²⁸.

Tal divergência do valor de *bulk* pode ser explicada, além da redução do CLM, por fatores menos relevantes, mas não desprezíveis, como a não-homogeneidade na espessura do material depositado, aumento de zona de depleção (diminuição da densidade de estados) e espalhamentos por impurezas ou rugosidades de superfície.

3. ERAD-STF: CONCEPÇÃO, PROJETO E MONTAGEM

3.1 ERAD-STF – ESQUEMA GERAL

A concepção, projeto, construção, montagem mecânica, elétrica e interfaceamento para processamento das medidas do equipamento ERAD-STF, foram executadas integralmente no Laboratório de Implantação Iônica (LII) da UFRGS. O código fonte (ANEXO A) do equipamento foi totalmente desenvolvido para as aplicações descritas nesse trabalho utilizando a linguagem de programação C++.

A figura 11 mostra uma imagem do ERAD-STF ao lado do diagrama esquemático do equipamento.

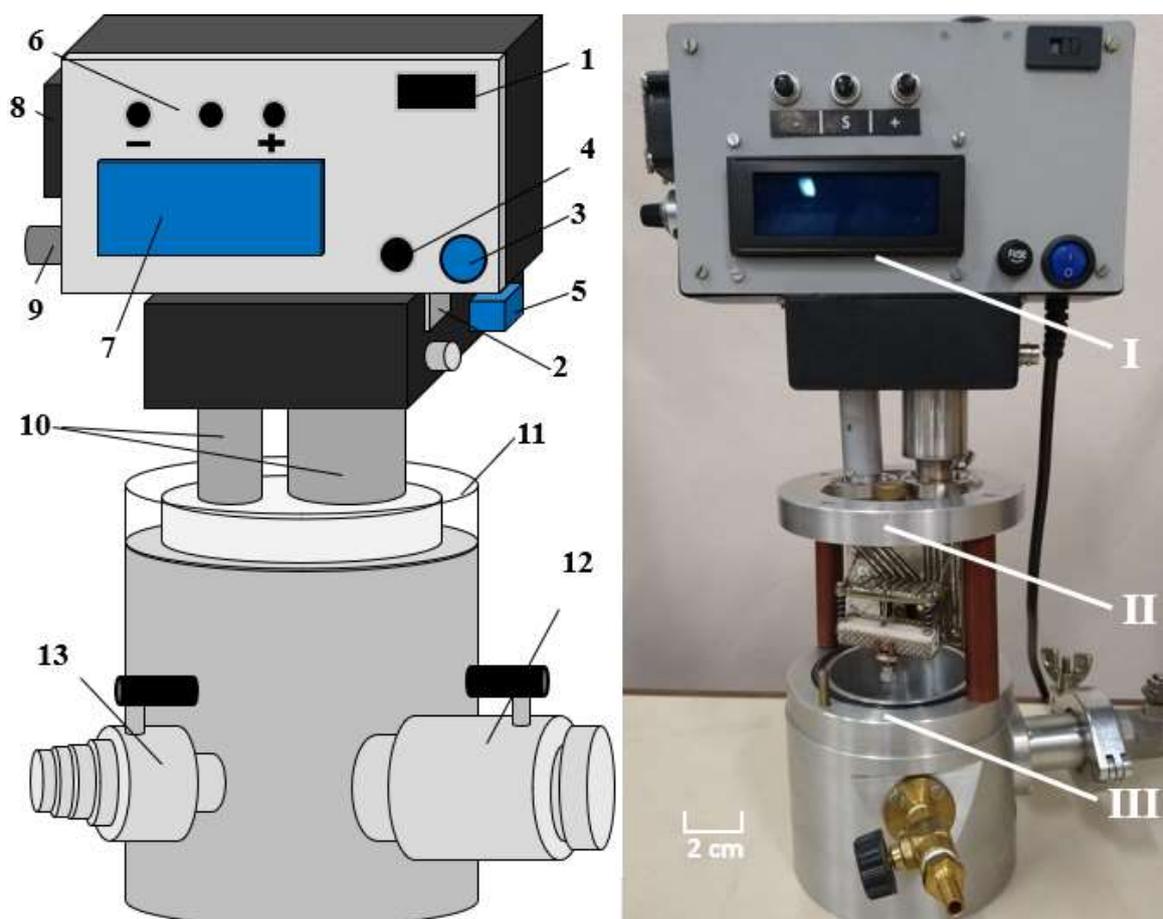


Figura 11 - Diagrama esquemático da estrutura completa do equipamento e foto com as partes indicativas. (I) eletrônica, (II) base de medição, (III) câmara selada, (I) seletor de

tensão AC, (2) porta USB, (3) chave liga/desliga, (4) fusível de proteção, (5) entrada de sinal e alimentação auxiliar, (6) botões de comando, (7) visor LCD, (8) ventilador de refrigeração, (9) ajuste de corrente injetada, (10) *feed-throughs*, (11) tampa de fixação/vedação, (12) válvula para medidor e (13) válvula entrada de gás

A base de medição é uma estrutura interligada por dois conectores *feed-through* com a eletrônica e preparada para ser acoplada em uma câmara selada com tampa de fixação e vedação para aplicação de fluxo, ou pressões fixas de gases diversos, possibilitando também sua aplicação em pressões negativas (vácuo). A pressão interna da câmara é obtida com medidor de pressão do tipo "pirani" dedicado, por meio de válvula manual. Para utilização desse tipo de sensor de pressão, a parte lateral do equipamento tem conectores de alimentação auxiliar e entrada de sinal. A câmara também dispõe de válvula de controle para injeção de gases, o qual pode ser acoplada ao equipamento de injeção/mistura dos mesmos.

A figura 12 mostra em detalhes a estrutura para fixação de amostras (porta amostras). Ela consiste de partes, como suporte para fixação de amostras e sondas de medição de tensão e corrente. Os dois blocos (massas) posicionados acima da amostra servem como massa de esfriamento superficial e aquecimento superficial, e o bloco sob a amostra, aquecimento global. Também estão dispostos os dois sensores de temperatura de superfície e a chave seletora de massa de aquecimento.

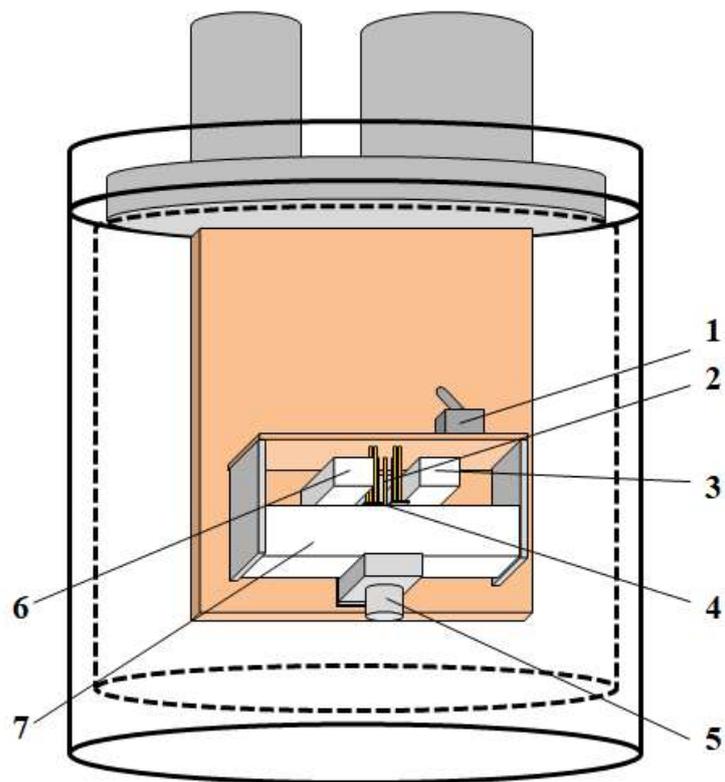


Figura 12 - Diagrama esquemático da estrutura para fixação de amostras. (1) chave seleção aquecimento, (2) sondas de medição, (3) massa de esfriamento superficial, (4) sensores de temperatura, (5) fixador de amostras, (6) massa de aquecimento superficial e (7) massa de aquecimento global.

O aquecimento e resfriamento superficiais geram gradientes de temperatura (ponto quente e ponto frio) nas extremidades da amostra. As massas responsáveis por esses diferenciais de temperatura são utilizadas para determinação do coeficiente de Seebeck e condutividade térmica. A massa global, localizada sob a amostra, aquece integralmente a mesma, incluindo seu substrato. Com ela é possível determinar o comportamento da resistividade elétrica do semicondutor³¹, uma vez que permite a realização de medidas de tensão e corrente quando a amostra é submetida a diferentes temperaturas, incluindo estimar o valor do *bandgap* direto do material.

Na figura 13 é apresentado com mais detalhe o local no equipamento onde devem ser posicionadas as amostras para realização dos ensaios.

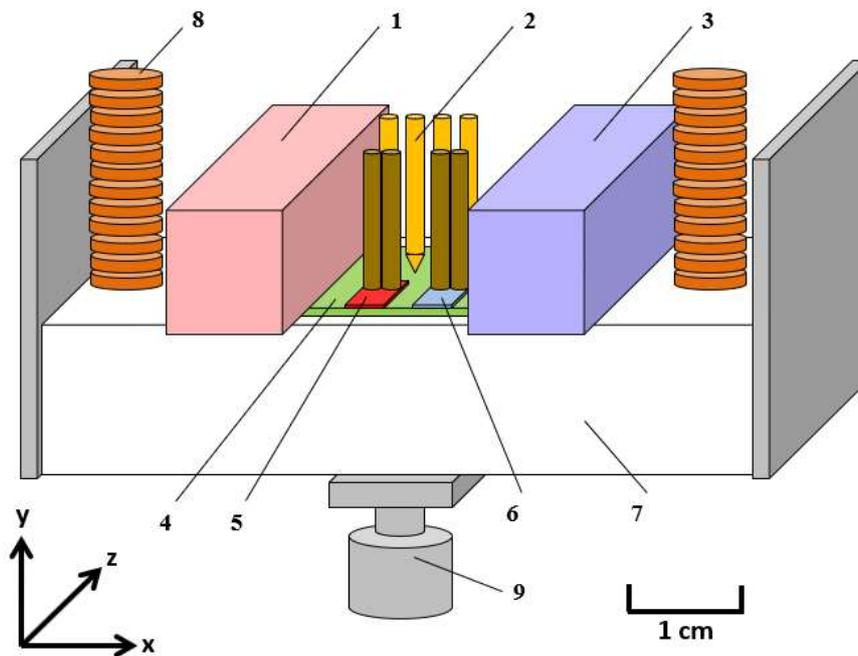


Figura 13 - Detalhe de posicionamento da amostra. (1,3) Massas de aquecimento e resfriamento superiores, (2) sondas de medição elétrica, (4) amostra, (5, 6) sensores de temperatura Pt-100, (7) massa de aquecimento de base, (8) molas, (9) parafuso de fixação.

Para a realização dos ensaios elétricos e térmicos no ERAD-STF, as amostras devem ser posicionadas exatamente abaixo das quatro sondas, sobre a massa de aquecimento de base, o qual possui invólucro isolante de cerâmica, e entre as duas massas de aquecimento superior (quente e frio). A inserção de amostra para medição é feita liberando o parafuso (9 na figura 13) sob a base até o limite mínimo e posicionando de forma que as quatro sondas e os dois sensores de temperatura fiquem exatamente acima da amostra. Após, a amostra é fixada parafusando até o limite máximo (determinado pelos espaçadores laterais na estrutura). As sondas se adaptam adequadamente à espessura da amostra devido a um sistema de molas (8 na figura 13).

O dispositivo dispõe de dois controles de aquecimento para monitoramento de amostras quando submetidas à diferentes temperaturas. Um deles é o controle de base (inferior), para obtenção de valores de resistividade em função da temperatura. O controle de superfície (superior) destina-se à aquisição dos coeficientes do parâmetro ZT . A escolha de qual controle utilizar é feita por chave seletora do porta amostras (figura 12). Ambos podem ter a rampa de subida de temperatura (graus Celsius por minuto) configurada conforme a necessidade.

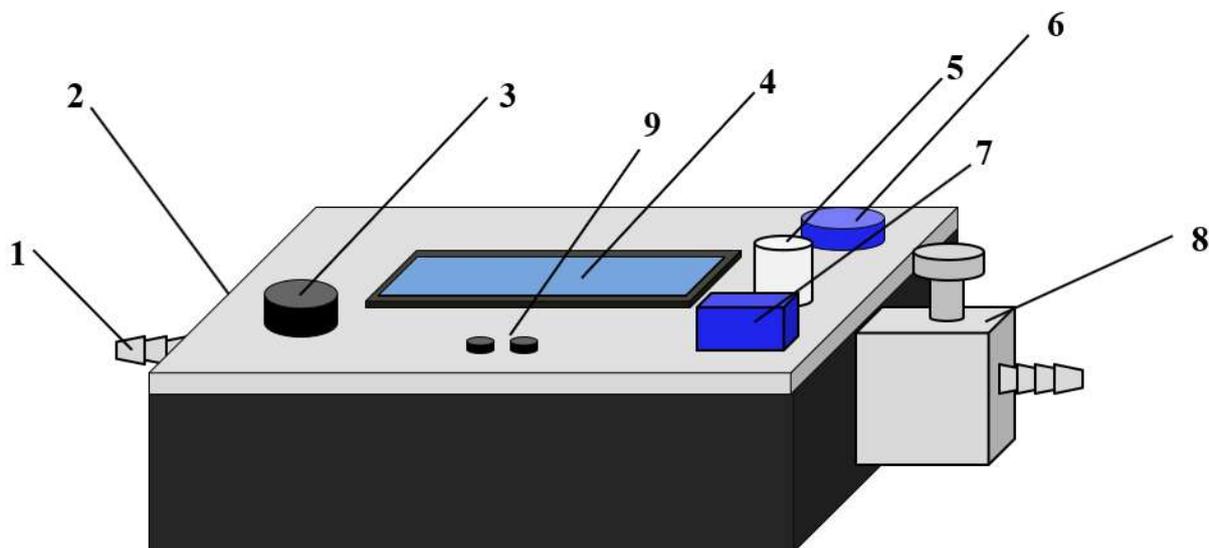


Figura 14 - Misturador e/ou injetor de gases: (1) conector de saída de gás, (2) porta USB 2.0, (3) botão de reinício/seleção de gás, (4) visor, (5) sinal de saída, (6) chave liga/desliga, (7) alimentação auxiliar, (8) válvula de entrada de gás, e (9) botões de calibração.

A figura 14 apresenta os componentes do misturador de gás. O cilindro de gás deve ser conectado na válvula de entrada, ajustando seu fluxo. O conector de saída é fixado com mangueira pneumática de borracha sintética na válvula de entrada da câmara selada (13 da figura 11). No visor são indicados o fluxo, o volume inserido de gás, e parâmetros de calibração, os quais podem ser ajustados em botões do painel. Para *logging* das informações, o misturador de gases deve ter seu conector de sinal de saída e alimentação auxiliar conectados em entrada dedicada do ERAD-STF.

3.2 ERAD-STF – CONDIÇÕES E FAIXA DE VALORES DE FUNCIONAMENTO

O projeto eletrônico do ERAD-STF para medição da resistividade é no modo de corrente contínua, consistindo em um medidor de tensão (V) e outro de corrente elétrica (I), ou

seja, baseado na técnica padrão de quatro pontas. Assim, simplifica-se o circuito eletrônico, para obtenção de medidas na forma assíncrona e com menor ruído possível para as aquisições ADC. Fixadas em uma base própria de medição, essas amostras necessitam possuir dimensões mínimas para atender a disposição característica das pontas de prova do equipamento. A área de cobertura da superfície da amostra, necessária para que as quatro sondas e os dois sensores de temperatura estejam em contato com a superfície da amostra, é de 3x4 mm. Sendo assim, as dimensões mínimas de amostras para aquisição de todos os dados fornecidos pelo equipamento são de 7x10 mm, resguardando, assim, a distância mínima de 4 mm entre as bordas e a região para sobreposição das massas de aquecimento com a superfície da amostra. A espessura máxima dos filmes a serem medidos fica limitada em 500 μm , em função do espaçamento entre sondas. O valor típico de espessura de filmes comumente utilizados no laboratório de Implantação Iônica da UFRGS é menor que 2 μm , bem abaixo do valor limite.

Para indicação correta da resistividade elétrica no ERAD-STF, a espessura do filme a ser medido precisa ser inserida no equipamento, através da console do mesmo. A possibilidade desse ajuste fica entre valores 1 a 1000 nm, restringindo-se a faixa usual das amostras desenvolvidas para teste e bem abaixo do limite máximo estipulado pela técnica de quatro pontas no equipamento (500 μm).

As quatro sondas utilizadas para injeção de I e medição de V são ponteiros autoajustáveis, com corpo banhado em ouro e êmbolo interno da sonda com tratamento térmico de berílio, modelo do fabricante P75-B1, especiais para realização de contatos elétricos em superfícies sólidas e sensíveis mecanicamente. Apresentam 16,55 mm de comprimento, pontas de lança cuspíde com mola retrátil, diâmetro de 0,7 mm e resistência máxima de 50 mohm.

Outros modelos de sondas (formatos diferenciados para a ponta de contato) e cola prata epóxi (método conhecido como *wire bonding*) foram testadas, mas: ou obtinha-se resultados semelhantes às sondas usadas; ou não apresentavam bom desempenho; ou ainda causavam algum tipo de dano nas amostras (riscos, fissuras, contaminação), impossibilitando a reutilização delas.

O ERAD-STF como um todo serve-se de uma câmara selada, a qual consiste em uma estrutura preparada para utilização em vácuo de até 5×10^{-2} mbar, e em pressões positivas até o nível de $5 \times 10^{+3}$ mbar. Esta estrutura é conectada a uma bomba de vácuo mecânica de membrana que, com conexão direta do sensor de pressão, permite registro contínuo dos valores, garantindo-se assim a inserção de gases em condições de monitoração da sensibilidade (baixas

pressões) e da saturação (altas pressões) para análise de materiais quanto ao sensoriamento de gases. O recurso da obtenção de medidas em vácuo permite também aprimorar a leitura dos parâmetros que formam o ZT nos materiais termoelétricos, aumentando o isolamento térmico entre as amostras e o meio no qual ele está inserido (aumento do *gap* térmico). Sendo assim, é imprescindível que coeficiente de Seebeck e condutividade térmica sejam adquiridos com pressões menores que 1 mbar.

A injeção de gases, ou mistura dos mesmos, baseia-se nos conceitos apresentados na seção 2.4 FLUXO MÁSSICO DE GÁS. Este recurso permite verificar valores através da indicação de fluxo gasoso indireto por condutividade térmica (parâmetro intrínseco dos gases). Tal dispositivo possui conexão direta com o sistema de sensoriamento elétrico de gás, permitindo o *logging* simultâneo com os dados recebidos, através de porta serial dedicada.

3.3 ERAD-STF – DIGITALIZAÇÃO E INTEGRAÇÃO DOS CONTROLES DE MEDIDAS

3.3.1 Conversores AD

Em termos de circuito, a medição de corrente e tensão é feita por dois módulos conversores analógico-digital ADC (modelo HX711 da AVIA Semiconductor³¹), conforme detalhado no esquema da figura 15.

Os ADCs são de alta precisão (24 bits), entrada com alta impedância ($M\Omega$) e multiplexada, com ganho ajustável em duas faixas selecionáveis (128 ou 64 vezes). A comunicação desses dispositivos com o microcontrolador é estabelecida por modo padrão serial (duas portas digitais, uma de pulso e outra de informação).

A entrada diferencial de um dos dois módulos está configurada para ganho de 128 vezes e possui um resistor *shunt* de 330 ohm de alta precisão, o qual é utilizado para determinar a corrente instantânea aplicada nas amostras, e fica conectado em série com as sondas mais externas da base de medição.

O outro módulo ADC, também de mesmo modelo, possui ganho de 64 vezes e é conectado diretamente às sondas internas da base. A medida diferencial entre os dois terminais define a queda de tensão sobre a amostra (valores usuais de 0 a 39062,5 μV). Os valores de resistência de folha podem ser medidos até o valor máximo de 1,7 Mohms/sq, o que cobre uma grande faixa de medidas para os filmes semicondutores em questão. Tanto a leitura de corrente, quanto a de tensão possuem um indicador de saturação, alertando assim que a corrente injetada deva ser reduzida.

Em função dos conversores ADC utilizados e da faixa estipulada para medição, a sensibilidade dos conversores é de 0,6 μV para tensão e 1,8 nA para corrente. Combinando essas duas medidas, a precisão de resistência elétrica de folha medida no sistema, foco do equipamento, é melhor que 1,8%. A utilização de componentes discretos na tolerância de 5% em outros circuitos, como medida e controle de temperatura, faz com que a precisão global do dispositivo para ensaios térmicos fique na faixa de 5%.

Esta precisão próxima de 5% foi obtida através das calibrações realizadas com os instrumentos DMM4020 da Tektronix³², e o ET-2600 da Minipa, medindo-se resistores padrões e ajustando-se inicialmente a corrente injetada e, após, a tensão lida no equipamento. As diferenças encontradas com respectivos valores fornecidos pelos instrumentos calibrados foram incorporadas no software para a correta leitura das informações. A resistividade depende da mesma precisão obtida para a resistência de folha, além da precisão para obtenção da espessura do filme depositado, a qual irá depender da técnica empregada.

A aplicação de uma carga entre o terminal de alimentação e o coletor do transistor levará a uma corrente contínua de emissor (I_e), proporcional à corrente de coletor (I_c), a qual servirá de corrente base para medição no equipamento.

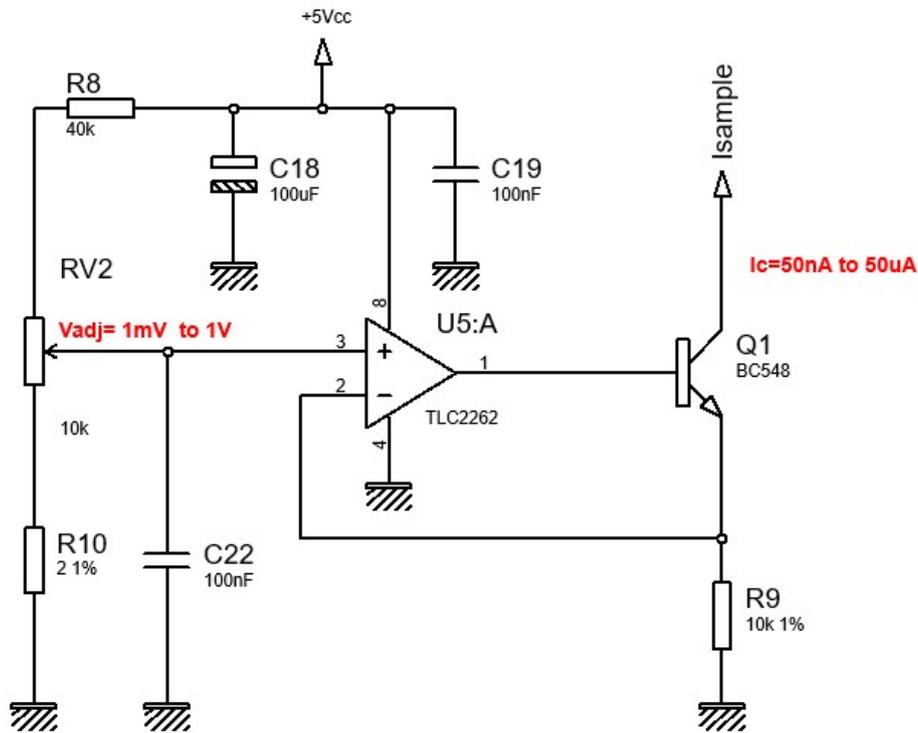


Figura 16 - Fonte de corrente contínua com ajuste.

A corrente de I_c gerada na amostra (sondas externas da base de medição) provém da fonte de tensão de 3,3 V, e é medida pelo resistor *shunt* R7 (figura 15). Seu valor é controlado pelo resistor R9 no emissor do transistor Q1 (figura 16). A corrente contínua é gerada por amplificador operacional com *driver* de transistor NPN (U5 e Q1 da figura 16, respectivamente). Logo, como no amplificador operacional:

$$V^+ = V^- = V_{R_9} \quad (\text{eq. 26})$$

A corrente de coletor será dada por:

$$I_c \cong I_e = \frac{V_{adj}}{R_9} \quad (\text{eq. 27})$$

o que possibilita realizar o ajuste fino de corrente injetada através do potenciômetro externo RV_2 . Durante a realização das medidas, o valor de I_c não necessita ser mantido constante. Seu valor é obtido a cada ciclo de leitura dos conversores AD, com posterior atualização para cálculo de resistividade elétrica. A corrente ajustada pelo RV_2 serve como referencial de magnitude para eventuais repetições de testes em amostras.

3.3.3 Controle Térmico

No equipamento existem dois sistemas de leitura e um de atuação nos aquecedores. Os sistemas de leitura consistem em dois resistores de efeito térmico (PT-100 - termo resistência de platina) acoplado fisicamente na superfície da amostra (5 e 6 da figura 13), e em pontos distintos (lado quente/lado frio). Esses PT-100 fornecem uma resistência elétrica proporcional à temperatura na qual ele se encontra (no caso, como exemplo, conforme tabela fornecida pelo fabricante Siemens⁴⁶, 100 Ω para uma temperatura de 0 °C (e confirmados após ensaios de calibração)). Tal componente apresenta dimensões pequenas (2,5 x 2 x 0,75 mm) e os dois sensores estão em alinhamento com as duas sondas externas. Em função da sua área de contato para acoplamento térmico sobre a amostra, a utilização desse dispositivo insere um erro intrínseco absoluto de 39,4% na aquisição do coeficiente de Seebeck. Contudo, para medidas relativas esse erro pode ser desprezado. As tensões desses termistores são geradas por divisores resistivos e desacopladas por amplificadores operacionais com ganho fixo e diferencial de aproximadamente 93x. As leituras digitais dos valores de temperatura são feitas diretamente nas portas analógico-digital do microcontrolador ATmega2560 (Microchip Technology)³³, baseado na plataforma Arduino, com capacidade de resolução de 10 bits, mas configurado com *oversampling* de 14 bits. Portanto, apresentando uma faixa de leitura de 0 °C a 350 °C, onde a resolução é estabelecida em 0,036 °C/bit.

O atuador para aquecimento da amostra consiste em resistor de cerâmica de 10 ohms e potência de 10 W, ligado a um módulo driver com transistor de potência MOSFET, canal N, modelo IRF630N, que chaveia a alimentação para aquecimento do resistor, conforme comando enviado pelo microcontrolador (pulsos PWM com ciclos de trabalho de 0 a 100%), o qual, após cálculo de controle térmico dedicado, define o tempo de acionamento da saída. Esse

sistema de atuação consiste em um controle por malha fechada e ganhos proporcional, integral e derivativo, conhecido por PID. O algoritmo de controle, presente no código fonte no equipamento, calcula o erro existente entre a variável desejada e o valor de leitura, gerando um sinal de controle para o atuador. Essas ações de controle podem ser utilizadas separadamente ou em conjunto, os quais calculam uma ação proporcional ao erro, impossibilitando de anulá-lo (Controlador Proporcional P), eliminam o erro deixado pela ação proporcional, podendo trazer instabilidades (Controlador Integrativo I), e introduzem estabilidade dinâmica no processo, antecipando às variações no sistema (Controle Derivativo D)³⁴. O sinal de controle segue um padrão adotado internacionalmente (padrão ISA), conforme descrito na função de transferência do Controlador PID abaixo³⁵:

$$\frac{U(s)}{E(s)} = K_p + K_i \cdot \frac{1}{s} + K_d \cdot s \quad (\text{eq. 28})$$

Onde s corresponde à frequência complexa (após transformada de Laplace), e $U(s)$ e $E(s)$ são sinais de saída e entrada, respectivamente. K_p , K_i e K_d correspondem aos efeitos Proporcional, Integrador e Derivador do sinal de erro atuante. O controle foi implementado adquirindo os valores proporcionais aos parâmetros de malha fechada através de ensaios de aquecimento. O intervalo de temperatura de configuração é de temperatura ambiente a 300 °C, ajustável por grau, e com possibilidade de seleção de rampa de subida de 1 a 10 °C/min. Na figura abaixo segue o circuito de todas as implementações de leituras e atuador.

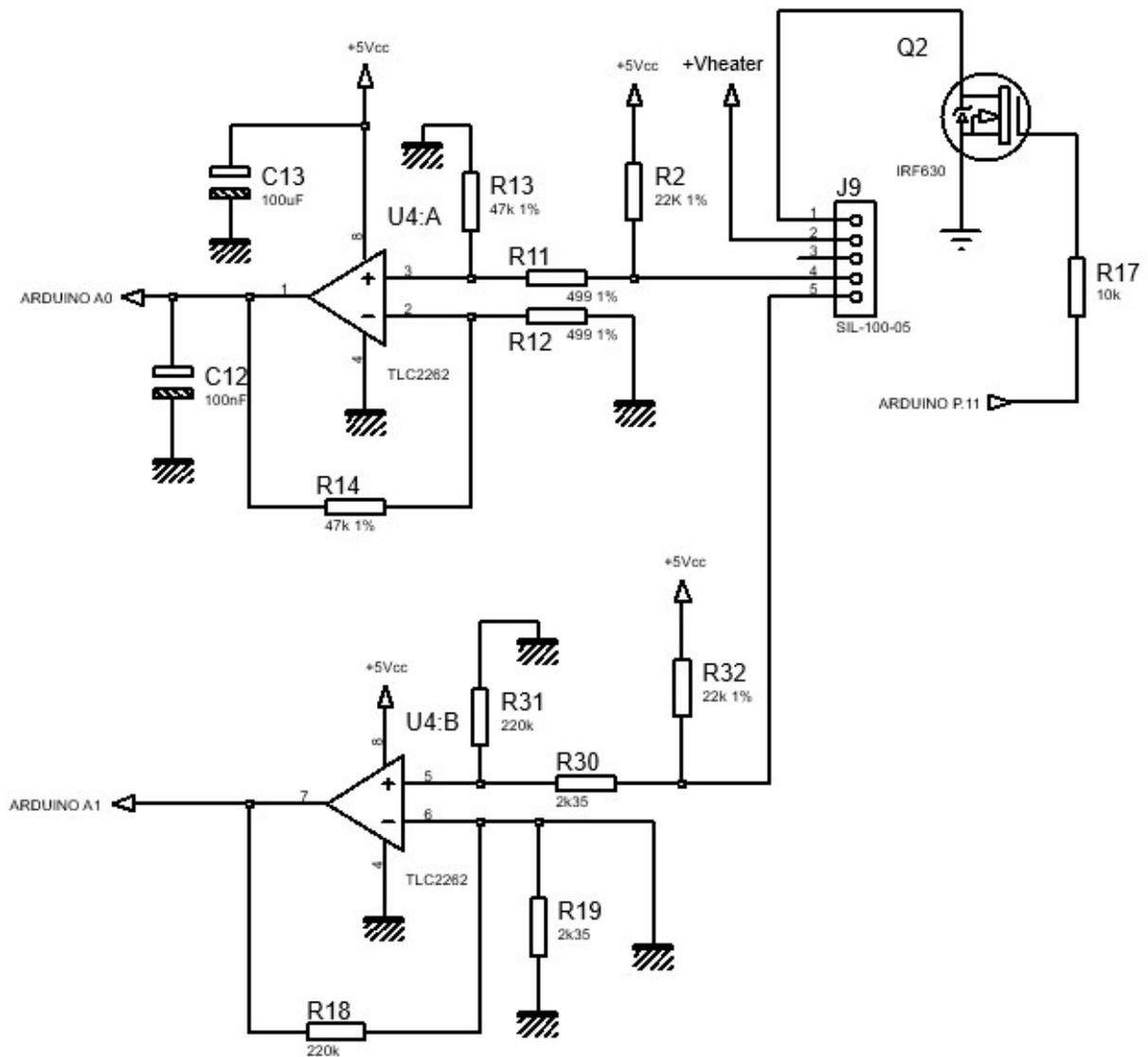


Figura 17 - Circuito de leitura de temperatura com atuador PWM.

3.3.4 Exibição e controle

O sistema de exibição e comandos de painel também é interligado ao microcontrolador, o qual possui *firmware* dedicado para as funcionalidades do sistema, conforme esquema mostrado na figura 18. Os comandos são realizados diretamente no painel, através dos botões indicativos (+), (-) e (S), escolhendo as opções disponíveis. A porta USB pode ser utilizada para aquisição de dados sequenciais (intervalo de um segundo) e posterior análise tanto em programação, quanto por log de dados para exibição gráfica. As configurações

da porta serial para leitura dessas informações são *baudrate* de 57600 bauds, frame de 8 bits com 1 stop bit. A ativação da porta USB é feita diretamente na *console* do equipamento.

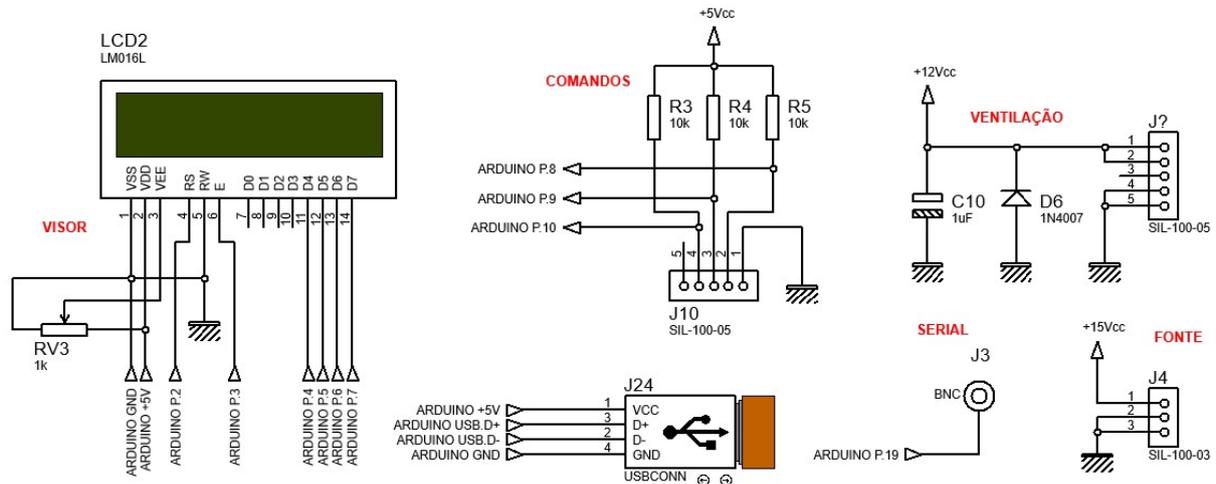


Figura 18 - Circuitos de exibição, botões de controle, entrada de sinal e alimentação do medidor de vácuo.

3.4.5 Fontes de Alimentação

A fonte de alimentação de todo o equipamento (esquema mostrado na figura 19 abaixo) é bivolt em corrente alternada CA (chave manual para 127 V, ou 220 V), com transformador bipolar com tensão de 12 Vac e 3 Aac de corrente máxima, e com circuitos reguladores de tensão contínua lineares de +15 Vcc, +12 Vcc, +5 Vcc e +20 Vcc (V_{heater}), as quais são restritas para uso nos circuitos internos. O equipamento possui também sistema de ventilação forçada para refrigeração dos componentes de maior potência, sistema de proteção para sobre corrente (fusível) e sobre tensão (varistor). A potência máxima no funcionamento do equipamento é de 30 W, ou seja, enquadrando-se como equipamento de pequeno consumo energético, como é desejável para dispositivos LVLP (*Low-Voltage, Low-Power*).

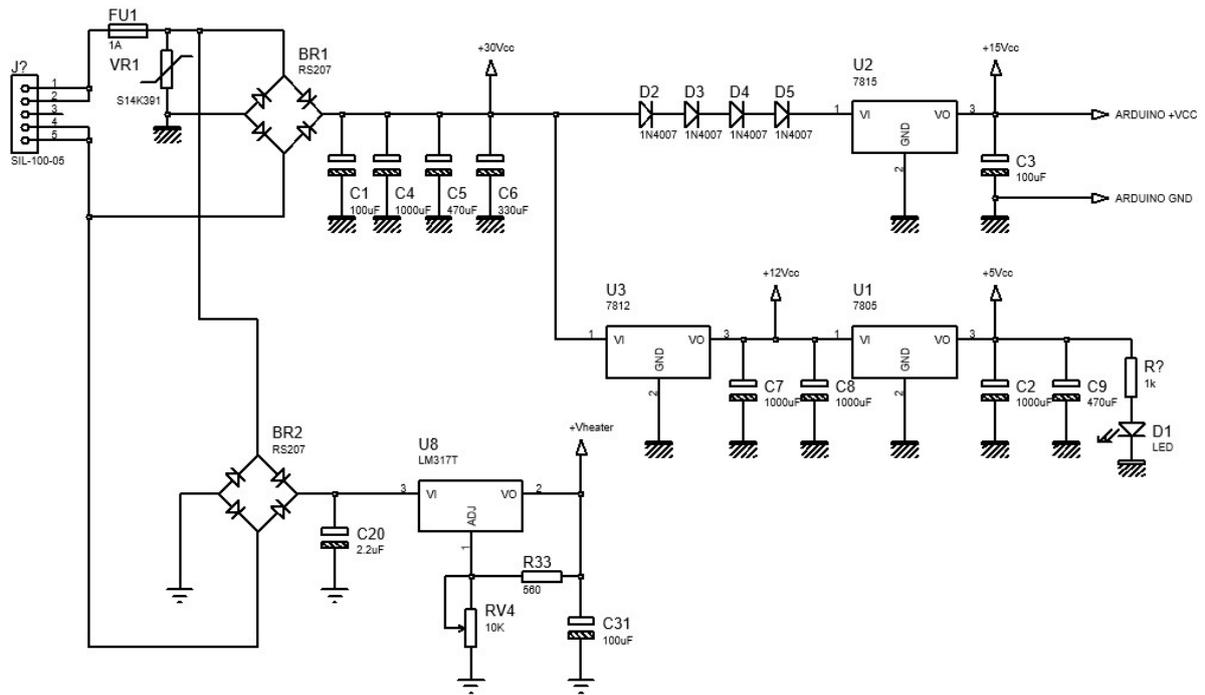


Figura 19 - Fontes de alimentação de uso interno do equipamento.

3.4.6 Injetor/misturador de Gases

3.4.6.1 Descrição Geral e Circuitos eletrônicos

Um diagrama esquemático da estrutura montada para mistura gasosa é mostrado na figura 20.

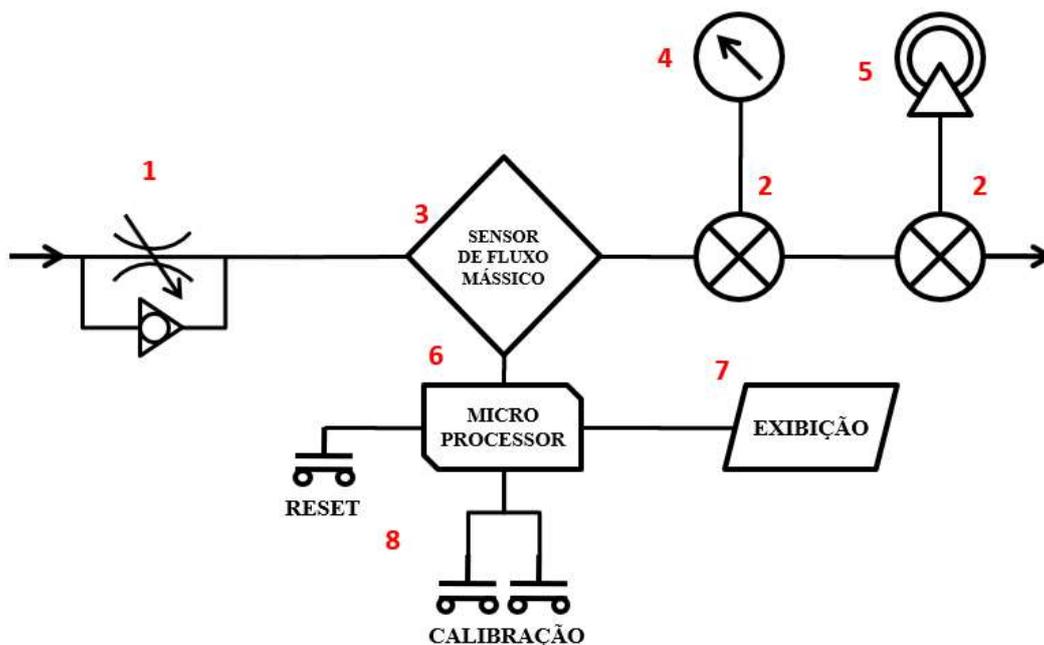


Figura 20 - Diagrama esquemático do misturador de gases controlado. Indicados no diagrama estão: válvula de entrada (1), junções/emendas Tee (2), medidor de fluxo mássico (3), manômetro (4), válvula de alívio (5), processador (6) e exibição (7) e controles (8).

O equipamento é microcontrolado com o ATMEGA328P (Microchip Technology)³⁶, utilizando-se da plataforma Arduíno, e com exibição digital de todos os dados em seu visor. O código fonte desse dispositivo (ANEXO B) foi desenvolvido utilizando linguagem C++. O botão *reset* e os dois botões de calibração (incremento e decremento de corrente), estão posicionados no painel superior do equipamento, além de serem conectados diretamente ao microprocessador. As conexões externas (entrada e saída) são do tipo espiga, ideais para uso em mangueiras pressurizadas.

Os gases são inseridos na válvula de entrada e a sua saída, após válvula de alívio, é conectada em entrada própria, com válvula dedicada, diretamente na câmara de medição elétrica do ERAD-STF. As duas junções Tee derivam e conectam a tubulação interna de gás no equipamento com o medidor de pressão, válvula de alívio de segurança de 7 bar, e saída de gás.

A válvula de entrada de gás, modelo GRA-1/4-B da FESTO³⁷ é do tipo estranguladora, ou agulha, com função reguladora de fluxo, unidirecional, com válvula de retenção e suporte de pressões de 0,1 a 10 bar.

A medição de pressão absoluta do sistema é feita pelo dispositivo MPX5700³⁸ (Freescale Semiconductor), o qual compreende de um transdutor monolítico piezo resistivo, combinando técnicas micromecânicas através de pequenas membranas, e filmes finos resistivos metalizados.

O fluxo mássico é medido através de um componente com tecnologia MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*), o qual apresenta uma sensibilidade consideravelmente maior que dispositivos macroscópicos. O dispositivo empregado para tal aplicação é o FS1012, da RENESAS (IDT)³⁹, que se encontra no grupo dos TMFS (*Thermal-Mass-Flow-Sensors*), possuindo um sistema microscópico, composto por aquecimento resistivo (*heater*) e por dois sensores térmicos (termopilhas), com alta precisão e baixo consumo. A leitura digital dos dois sensores do FS1012 é realizada por um ADC de 16 bits e de dois canais AD7705 (Analog Devices)⁴⁰.

Os circuitos eletrônicos referentes ao fluxímetro desenvolvido estão apresentados nas figuras 21 a 23. Detalhes do circuito para compensação de erros, visualizado na figura 21, e valores para correto funcionamento serão descritos na próxima seção.

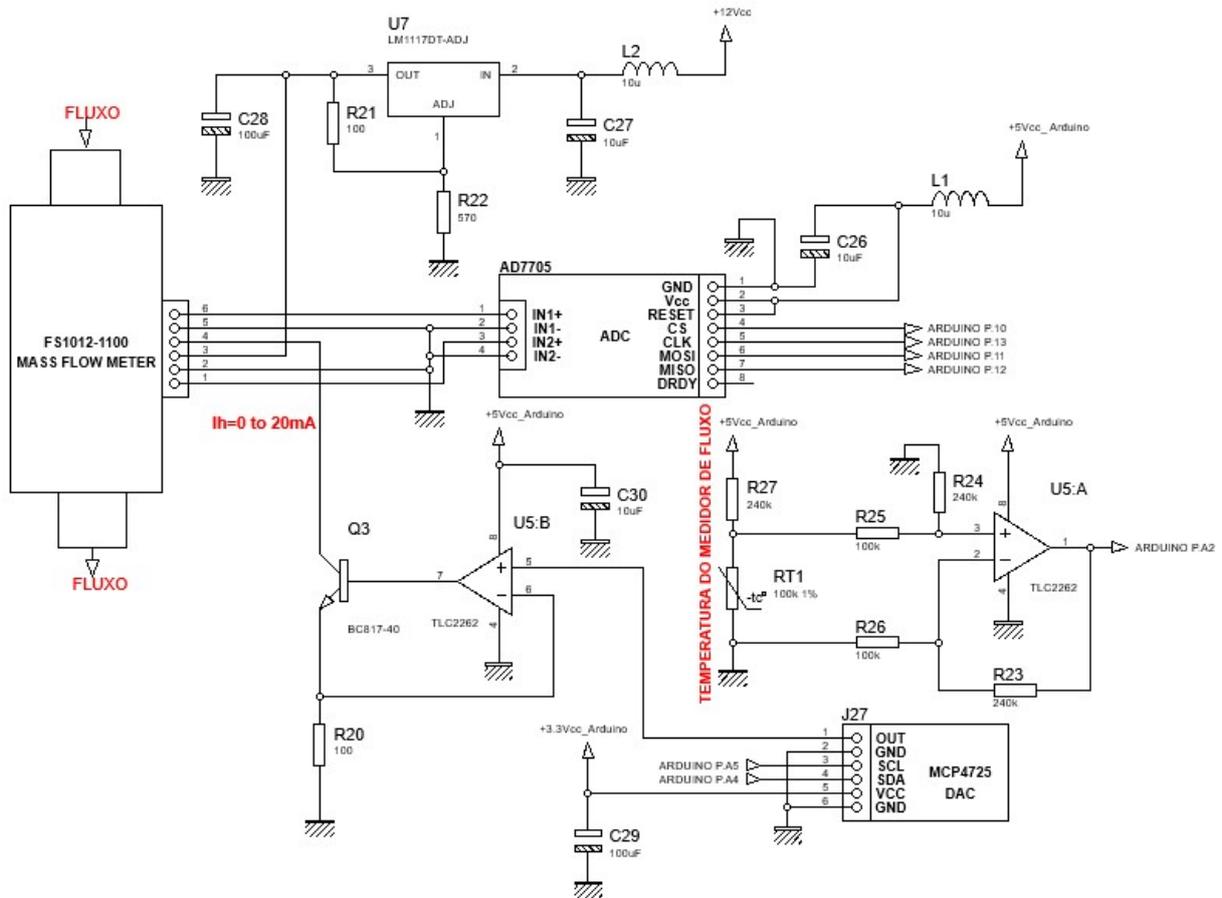


Figura 21 - Circuito do sensor de fluxo com realimentação.

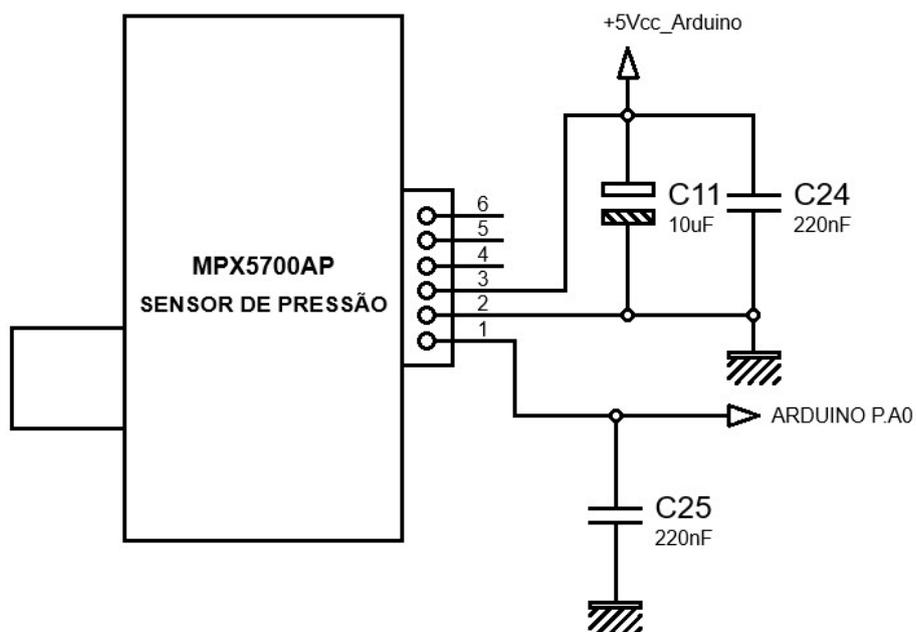


Figura 22 - Circuito sensor de pressão.

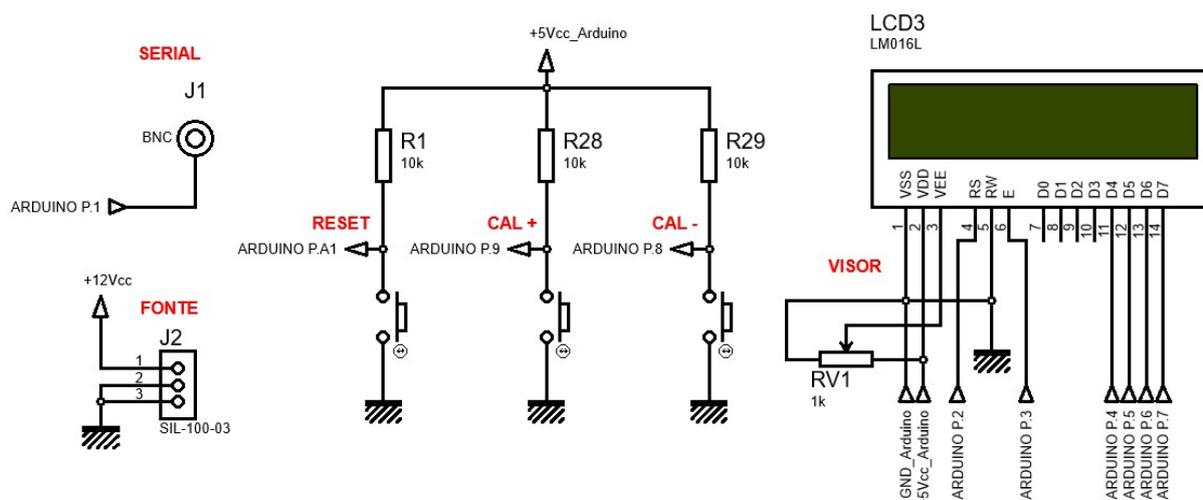


Figura 23 - Circuitos de exibição e controle.

3.4.6.2 Compensação de erros, condições e valores de funcionamento

Em função das dimensões diminutas dos dispositivos MEMS (caminho livre médio das moléculas de gás é comparável às dimensões do sensor), tem-se um efeito de aumento decorrente da pressão de gás de trabalho e mecanismos de correção devem ser empregados para diminuir tal efeito. Métodos têm sido propostos para reduzir essa influência e inclusive modelos numéricos já foram desenvolvidos⁴¹, os quais apresentaram bons resultados na faixa de 5 kPa a 100 kPa, onde distorções da ordem de 22% passaram a ser apenas de 3%, para gases como argônio e nitrogênio.

A ideia dessa compensação consiste basicamente de um sistema realimentado, no qual se obtém o valor de pressão atual do sistema, e com ele atua-se no mecanismo de aquecimento do transdutor (*heater*), diminuindo ou aumentando a potência térmica aplicada. No presente projeto, a potência nesse componente é alterada por uma fonte de corrente ajustável por meio de controle digital, através de um conversor digital analógico de 16 bits, o MCP4725 (Microchip Technology)⁴². Como o equipamento é calibrado para diversas pressões e fluxos, obtendo-se, assim, os coeficientes da curva de atuação, a qual é utilizada para corrigir as informações lidas pelo sensor.

Para garantir um funcionamento mais preciso, outro fator deve ser considerado na aferição do fluxo de gás. O fato de que esse dispositivo MEMS utiliza-se de dois sensores térmicos (termopilhas), os quais dependem diretamente da temperatura ambiente em sua junção de conexão (pinos 1 e 2, 5 e 6) do circuito integrado FS1012 (figura 21), faz com que a variação de temperatura obtida pelos sensores seja relativa à temperatura ambiente. Essa singularidade torna necessária uma medição de temperatura interna do dispositivo, próximo ao FS1012, e que essa informação seja utilizada para corrigir o desvio de medida causada pela variação da temperatura ambiente.

Para tanto, um sensor resistivo do tipo NTC de 100 kohm e 1% de precisão (RT1) foi posicionado, com uma amplificação analógica do tipo diferencial. Seu sinal de saída é conectado na porta ADC de 10 bits do Arduino, o qual foi utilizada para captar a temperatura do dispositivo. Detalhes desse circuito podem ser vistos também na figura 21.

O equipamento foi calibrado para alguns gases usuais (ar, oxigênio, nitrogênio e argônio). A aferição da concentração de gás é feita inserindo gás padrão na válvula de entrada. Mas como para diferentes gases são obtidos valores diferentes para o mesmo fluxo, uma vez aferido o volume de gás inserido, prossegue-se com a inserção do gás reagente na mesma válvula, controlando a sua entrada até o valor desejado de concentração. O valor de concentração é dado pela razão simples de volumes inseridos. Outra forma de utilização é por adição de fluxo contínuo de gás na câmara, e pode ser estabelecido simplesmente controlando o fluxo pelo valor exibido no visor do equipamento.

O equipamento desenvolvido para a presente dissertação suporta operações com fluxos de gás de até 10 L/min, pressão de câmara com variação de 15 até 700 kPa e volume de 10 litros. A temperatura de operação compreende a faixa de 0 a 75 °C. Caso seja necessário ajustes posteriores no dispositivo, o intervalo de corrente aplicável para calibração segue a especificação do fabricante do sensor, ou seja, de 10 a 20 mA, em passos de 8,3 μ A.

4. TESTES DE FUNCIONALIDADE DO ERAD-STF

4.1 AMOSTRAS

As amostras de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$, empregadas nos testes, são filmes depositados por processo de *magnetron sputtering*, as quais foram produzidas no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) da UFRGS, sobre substratos de Si com camada isolante de SiO_2 e com pressão constante e temperatura 420 °C. Para a fabricação de filmes ternários, foram utilizados alvos de InSb e GaSb, variando a concentração relativa de índio e gálio de 0 a 100%. Como para calcular a resistividade é preciso conhecer a espessura, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM - *scanning electron microscopy*) no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS, através do microscópio Carl Zeiss Auriga FEG-SEM, equipado com detector de elétrons secundários em sua lente. A partir das imagens SEM, foram obtidas a espessuras das amostras, com incerteza de 10% (tabela 1).

Como mencionado no capítulo 2, as amostras de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$, quando submetidas à irradiação por feixes de íons, apresentam mudança dramática em sua morfologia, adquirindo uma estrutura porosa que se assemelha a de espumas¹⁰⁻¹³. No acelerador Tandetron de 3 MV do LII, do fabricante HV Engineering, três amostras foram irradiadas com íons de ouro, energia do feixe de 16 MeV e fluências entre 5×10^{13} e 2×10^{14} ions/cm².

As amostras de filme fino de Pd (condutor) e de filme de GaAs (semicondutor) foram depositadas no mesmo laboratório (LCN) e pelo mesmo procedimento (*magnetron sputtering*). Ambos os filmes foram depositados com pressão constante de 2 mTorr e temperatura ambiente de 21 °C. Na amostra de Pd o substrato é silício, e na amostra de GaAs o substrato é de SiO_2 . Os filmes apresentam espessura de 10 nm (Pd) e 200 nm (GaAs), medido através de SEM (tolerância de 10% na medida da dimensão). A amostra condutora foi escolhida para mensurar faixas mais baixas de resistência, testando os limites de saturação do equipamento. A amostra de GaAs, assim como a de InSb, foi escolhida por ser um semicondutor com propriedades bem conhecidas e empregado em diversos dispositivos eletrônicos, principalmente em transistores para alta frequência. Os resultados podem ser facilmente encontrados na literatura (como energia de *bandgap*, resistividade elétrica, condutividade térmica⁴³) e comparados com os obtidos pelo equipamento para análise de erro.

Para uso no ERAD-STF as amostras precisam atender as dimensões mínimas estipuladas em projeto. As dimensões das amostras escolhidas para realização dos testes preliminares estão listadas na tabela 1, a qual se refere a figura 24a, indicando a posição de medida adotada e os eixos dimensionais. Paquímetro digital, com exatidão de $\pm 0,02$ mm, foi utilizado para obter as informações de comprimento e largura. Na mesma figura 24, são apresentadas imagens típicas por microscopia SEM de algumas amostras utilizadas nos experimentos.

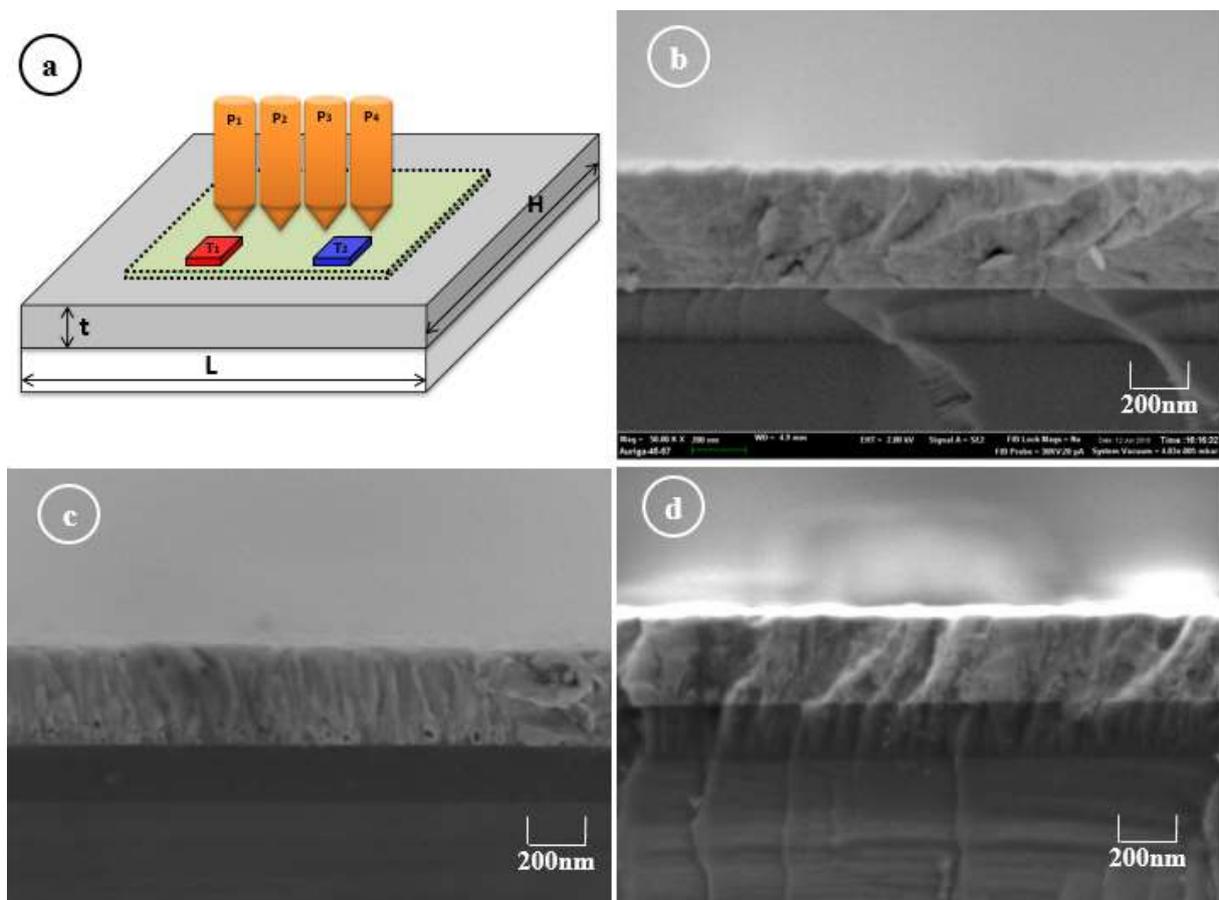


Figura 24 – a) Ilustração com indicadores dimensionais de amostras com geometria retangular (em cinza). L é o comprimento, H a largura e t a espessura da amostra. Em verde é representada a dimensão mínima de amostra, enquanto $T1$ e $T2$ são os sensores de temperatura de superfície. Figuras obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras não irradiadas de b) $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sb}$, c) $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sb}$ e d) $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$, mostrando a seção transversal das amostras, a partir do qual foi possível medir a espessura dos filmes.

Tabela 1 – Dimensões das amostras utilizadas para testar o funcionamento do equipamento (t - espessura, L - largura e H - comprimento). A incerteza na espessura t é 10%, a incerteza em L e H é 0,02 mm.

AMOSTRAS	t (nm)	L (mm)	H (mm)
InSb	320	7,30	19,85
In _{0,8} Ga _{0,2} Sb	440	9,90	10,60
In _{0,6} Ga _{0,4} Sb	320	8,26	10,24
In _{0,5} Ga _{0,5} Sb	310	10,22	19,02
GaAs	200	7,01	10,57
Pd	10	7,53	11,18
AMOSTRAS IRRADIADAS			
t (nm)	L (mm)	H (mm)	
In _{0,8} Ga _{0,2} Sb ($5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$)	440	10,06	14,28
In _{0,8} Ga _{0,2} Sb ($1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$)	320	7,16	16,19
In _{0,8} Ga _{0,2} Sb ($2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$)	310	10,09	17,38

4.2 RESISTIVIDADE DE SEMICONDUTORES EM TEMPERATURA AMBIENTE

Finalizada a montagem do sistema ERAD-STF, tanto na sua parte mecânica, como no interfaceamento dos componentes eletrônicos, foram realizadas várias sequências de ajustes, correções e calibrações, medindo a resistividade das amostras apresentadas na tabela 1, por Efeito Hall e pelo equipamento descrito no presente trabalho. As medidas utilizando-se de parâmetros fornecidos pela técnica de Efeito Hall foram realizadas no Laboratório de Microeletrônica (L μ E) da UFRGS.

A resistividade na medida por Efeito Hall foi calculada conforme descrito na seção 2.5 EFEITO HALL (equações 24 e 25), cujos resultados estão exibidos na tabela 2,

juntamente com valores medidos pelo sistema de quatro pontas do equipamento desenvolvido nesse trabalho.

Tabela 2 - Dados obtidos por técnicas de quatro pontas e Efeito Hall. R_s representa a resistência de folha, μ a mobilidade de portadores majoritários, ρ a resistividade elétrica, N_s e n são a densidade superficial e a volumétrica de portadores majoritários, respectivamente.

AMOSTRA	Fração de Oxigênio	EFEITO HALL				ERAD-STF	
		N_s $\left(\frac{1}{cm^2}\right)$	n $\left(\frac{1}{cm^3}\right)$	μ $\left(\frac{cm^2}{V.s}\right)$	ρ (ohm.cm)	R_s $\left(\frac{ohm}{sqr}\right)$	ρ (ohm.cm)
InSb	10%	$3,2 \times 10^{+13}$	$1,00 \times 10^{+18}$	24	$2,62 \times 10^{-1}$	9129	$2,92 \times 10^{-1}$
In _{0.8} Ga _{0.2} Sb	25%	$1,8 \times 10^{+13}$	$4,09 \times 10^{+17}$	49	$3,15 \times 10^{-1}$	7714	$3,39 \times 10^{-1}$
In _{0.6} Ga _{0.4} Sb	15%	$2,5 \times 10^{+12}$	$7,81 \times 10^{+16}$	27	$2,94 \times 10^0$	94979	$3,04 \times 10^0$

Nenhum fator de correção adicional f foi empregado nos cálculos nas medidas por quatro pontas, visto que na aplicação dessa técnica foram respeitadas as distâncias mínimas de borda e canto das amostras, conforme indicado na figura 24a.

Os resultados mostrados na tabela 2 são coerentes, pois é conhecido que a estrutura de rede cristalina de InSb se altere com o aumento da concentração de Ga nos compostos ternários, tendo mais defeitos e por consequência menor densidade de portadores que contribuem para a passagem de corrente, ou seja a diminuição do CLM. Isso é observado na tabela 2, onde a densidade de elétrons n é inversamente proporcional à resistividade. Estudos têm indicado que a mobilidade eletrônica parece estar atrelada diretamente à quantidade de oxigênio presente na amostra, a qual é notavelmente menos afetada, embora os efeitos oriundos do tamanho do grão em filmes finos policristalinos possam influenciar ambos os parâmetros¹⁹.

Calculando a variação percentual da resistividade entre as duas técnicas, observa-se que na maioria das amostras as medidas comparativas entre as duas técnicas mostraram resultados próximos (diferença menor que 11%). Amostras com resistividade menor apresentam uma diferença percentual maior. Essa constatação pode estar atrelada a uma eventual saturação na medida de tensão na amostra, ou a uma não linearidade dos conversores

ADC. Duas constatações precisam ser feitas a respeito dos dados coletados. Uma delas é a de que, com relação à região de medição e as dimensões das amostras apresentadas na tabela 1, a técnica por quatro pontas exige que todas as medidas sejam registradas sobre vários pontos da superfície da amostra, variando-as na maior extensão possível. Isso aumenta a confiabilidade dos dados e permite uma melhor amostragem daquilo que está sendo medido, incluindo outros efeitos no valor medido, como variações na espessura nanométrica, variações na superfície do substrato, além da própria qualidade do filme semiconductor produzido.

Um exemplo desse procedimento pode ser visualizado na figura 25 abaixo, com relação à amostra InSb, a qual possui área de superfície de 144,91 mm², e, nesse caso, subdividiu-se em oito regiões de amostra, resguardando cantos e bordas. Testes com o equipamento (e apresentados nos próximos capítulos) apresentaram dispersões na ordem de 15% nas medidas ao longo das amostras. Tal situação ilustra a necessidade do procedimento de aquisição em vários pontos da amostra, a fim de mitigar erros nas suas leituras.

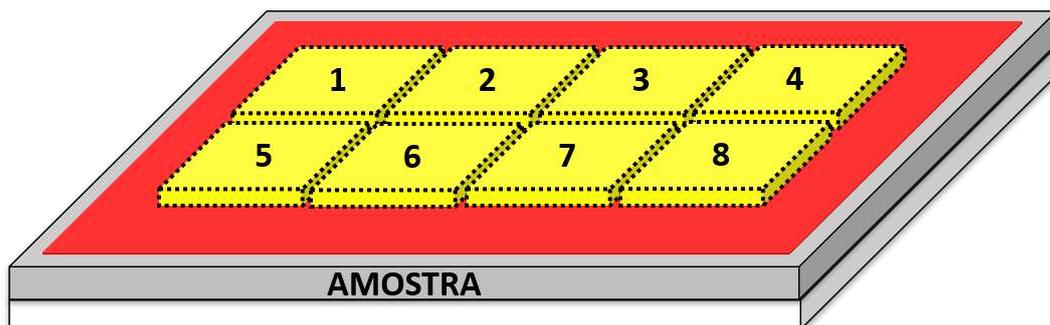


Figura 25 - Exemplo para correta medição com a amostra de InSb. Em cinza, a amostra de filme, em amarelo as oito regiões de medição e, em vermelho, a zona proibitiva.

A outra constatação é que os valores de variação na tabela 3 não condizem necessariamente a valores de erro absoluto com relação ao ERAD-STF. As medidas por Efeito Hall também apresentam incertezas e erros, intrínsecos ao equipamento e ao processo de aquisição dos dados dessa técnica, ou seja, as variações apresentadas não representam um valor absoluto de erro do equipamento ERAD-STF, mas apenas um valor comparativo e avaliativo entre as técnicas empregadas.

4.3 COMPARATIVO ENTRE DADOS MEDIDOS E MODELOS TEÓRICOS

A verificação do funcionamento e precisão do equipamento pode ser feita também medindo a resistividade de filmes finos de materiais condutores e comparando com modelos físicos conhecidos²⁹. Como mencionado na secção 2.6 FILMES FINOS SEMICONDUCTORES, é bem estabelecido que a resistividade nominal de um material em forma *bulk* é diferente se o mesmo estiver na geometria de filme fino. Por exemplo, Pd (*bulk*) tem resistividade de 0,108 $\mu\text{ohm.cm}$, enquanto na forma de filme fino tem o comportamento mostrado na figura 26, onde são apresentados pontos medidos empiricamente e retas que descrevem matematicamente o comportamento medido para filmes finos de Pd. Desta referência pode-se obter que, para espessura de 10 nm, a resistividade do filme de Pd é 60 $\mu\text{ohm.cm}$ ²⁹.

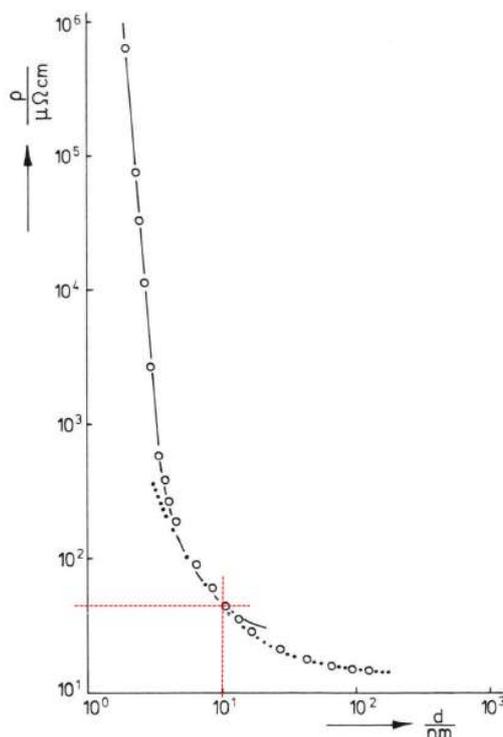


Figura 26 - Resistividade de filmes finos de Pd depositados sobre substrato de vidro²⁹.

Utilizando o ERAD-STF, o valor médio da resistividade elétrica para as amostras de filme nanométrico de Pd com 10 nm de espessura foi 63 $\mu\text{ohm.cm}$. Ou seja, uma diferença de 5% com relação ao valor mostrado na referência.

4.4 RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Uma vez testado o equipamento e demonstrado sua precisão para medidas de resistividade a temperatura ambiente, a próxima etapa foi testá-lo quanto às outras funcionalidades desenhadas no projeto.

A figura 27 mostra a medição da resistência de folha em função da variação de temperatura, para InSb e GaAs, na faixa de temperatura de 293 K a 493 K.

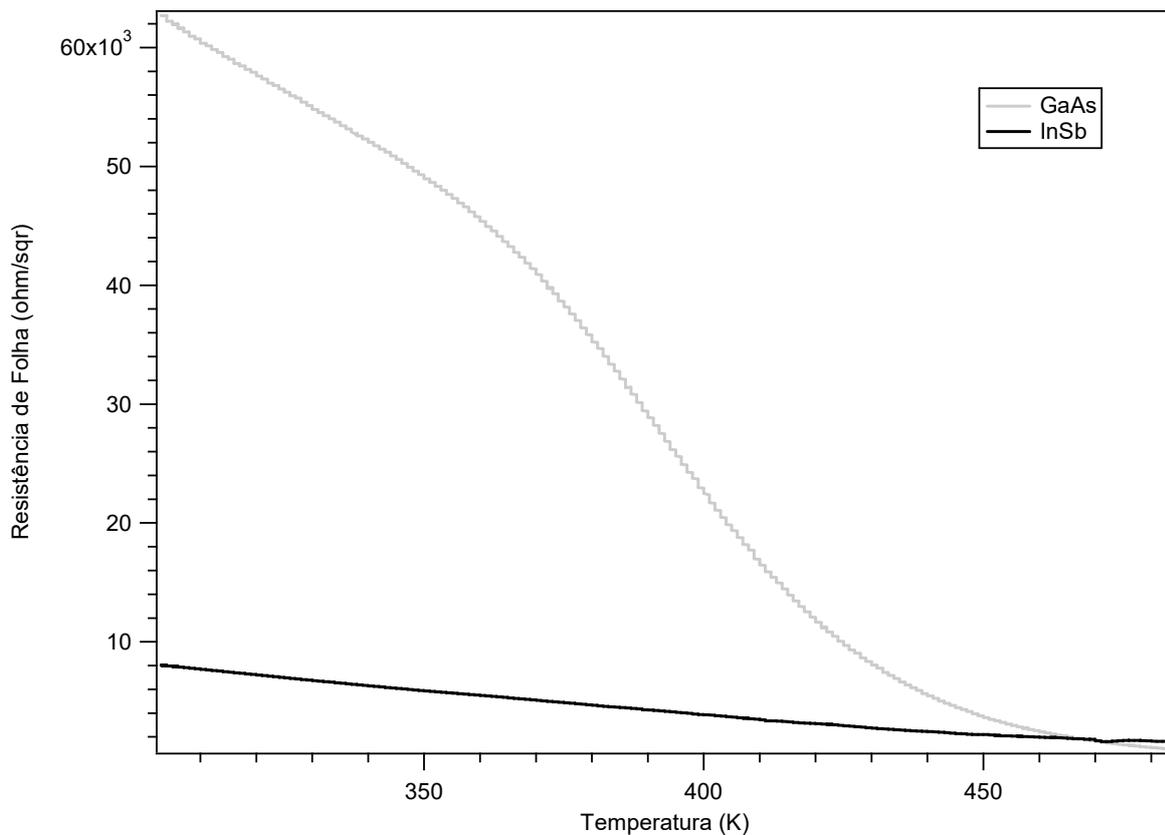


Figura 27 - Resistência de folha de amostras de filmes de GaAs e InSb em função da temperatura.

Apresentando os resultados da figura 27 com o logaritmo do eixo vertical (resistência de folha) em função do inverso da temperatura no eixo horizontal tem-se o gráfico mostrado na figura 28.

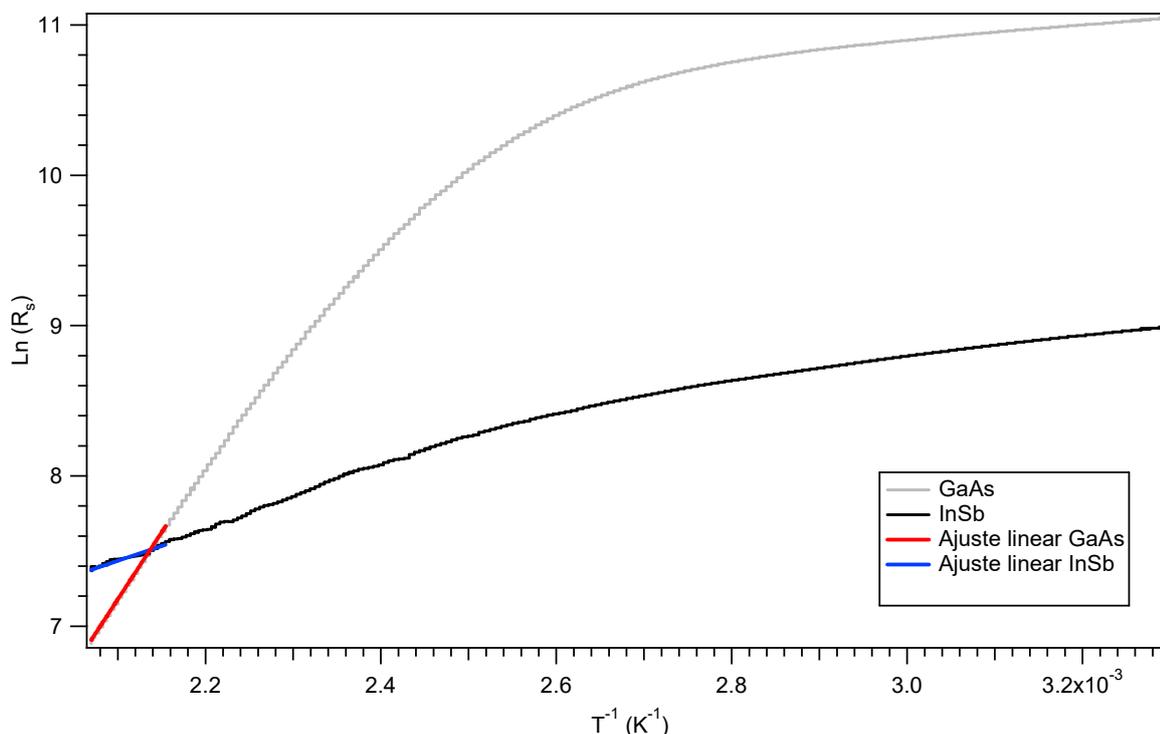


Figura 28 - $\ln(R_s)$ em função de $1/T$ para os semicondutores GaAs e InSb.

Ampliando as regiões lineares, ou seja, regiões com temperatura entre 464 K e 483 K, tem-se a figura 29. Nela, é possível verificar de forma mais significativa que as linhas são exibidas em degraus. Isto representa a quantificação da taxa de atualização do equipamento para o processamento de todos os dados medidos, incluindo a temperatura e a resistência elétrica. Ou seja, o tempo que o equipamento leva para adquirir, processar e transmitir os seus dados. Tal característica não afeta a integridade e a qualidade dos dados.

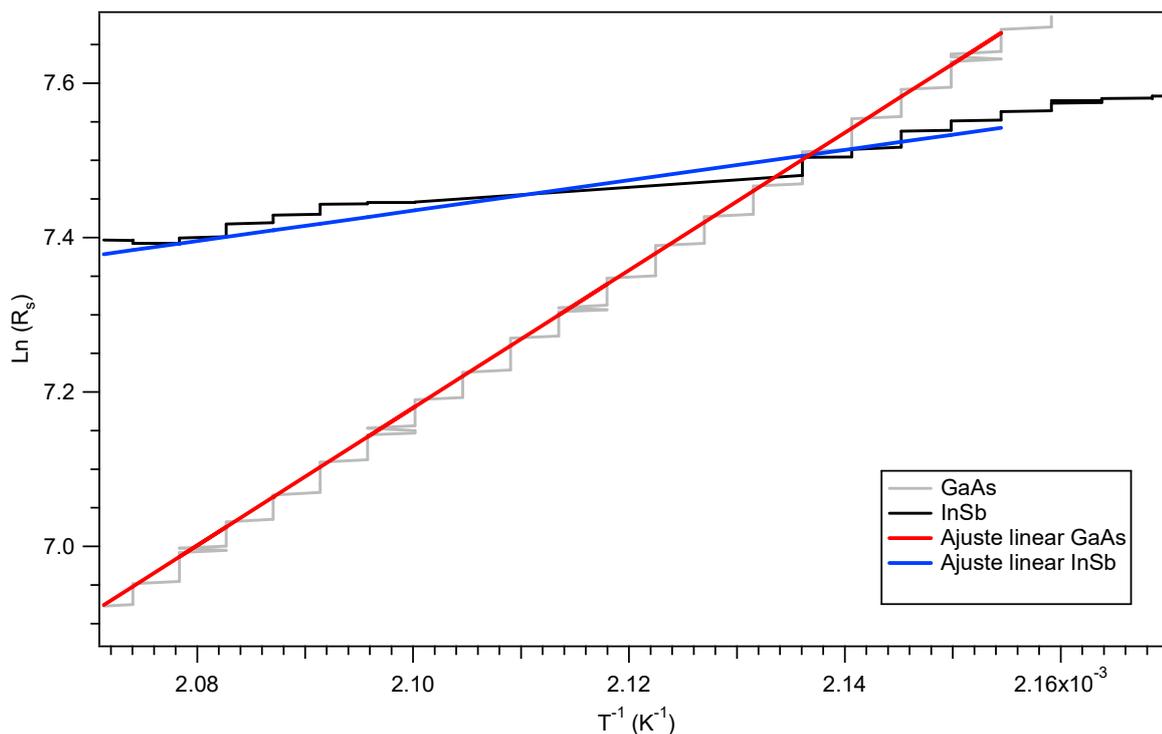


Figura 29 - Região linear do gráfico de $\ln(R_s)$ em função de $1/T$ para os semicondutores GaAs e InSb.

Conforme discutido na seção 2.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SEMICONDUCTORES, as regiões lineares da figura 29 fornecem os parâmetros para determinação de *bandgap* de cada material. Considerando a equação 13 da seção 2.2, foram obtidos os valores de 1,53 eV para o GaAs e 0,17 eV para o InSb. Os valores previstos desses dois materiais são de 1,44 eV e 0,18 eV na temperatura usual de 300 K, respectivamente⁴⁴. Isto significa uma diferença em relação aos valores medidos da ordem de 6,25% e 5,56%, respectivamente. Tal diferença encontra-se dentro das precisões consideradas na seção 3. ERAD-STF: CONCEPÇÃO, PROJETO E MONTAGEM.

4.5 PARÂMETROS TERMOELÉTRICOS

O equipamento ERAD-STF também permite realizar medições de propriedades termoelétricas em filmes semicondutores. Amostras de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ (tabela 1) foram aquecidas, sob pressão menor que 2×10^{-1} mbar, até 200 °C, gerando gradientes térmicos na extensão da amostra de até 40 °C. Para geração das curvas comparativas, os gráficos foram padronizados em função da temperatura absoluta na região mais quente da amostra. A obtenção do parâmetro ZT , conforme discutido na seção 2.3, depende do conhecimento dos parâmetros de condutividade térmica e coeficiente de Seebeck. Então, após inclusão da fração da potência de aquecimento por variação térmica, claramente se vê nas figuras 30 (amostras não irradiadas) e figura 31 (amostras irradiadas) que a condutividade térmica diminui exponencialmente com o aumento da temperatura de medição para todas as estequiometrias e fluências de irradiação. Depreende-se então que não existe uma clara relação deste decaimento exponencial com as concentrações atômicas relativas de In-Ga, ou ainda com relação às fluências de irradiação. Isso provavelmente se deve à influência de outros fatores importantes. O tamanho do cristalito, por exemplo, é de aproximadamente 42 nm para a amostra $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sb}$, enquanto as outras três estequiometrias exibem tamanho do cristalito em torno de 30 nm¹⁹. No entanto, os filmes $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sb}$ exibem os maiores níveis de porosidade na irradiação (em comparação com as outras estequiometrias irradiadas nas mesmas condições)¹⁰⁻¹³, o que serve como uma indicação de defeitos pré-existentes que facilitam a amorfização e formação de porosidade, e também podem atuar como centros de dispersão para condução de calor.

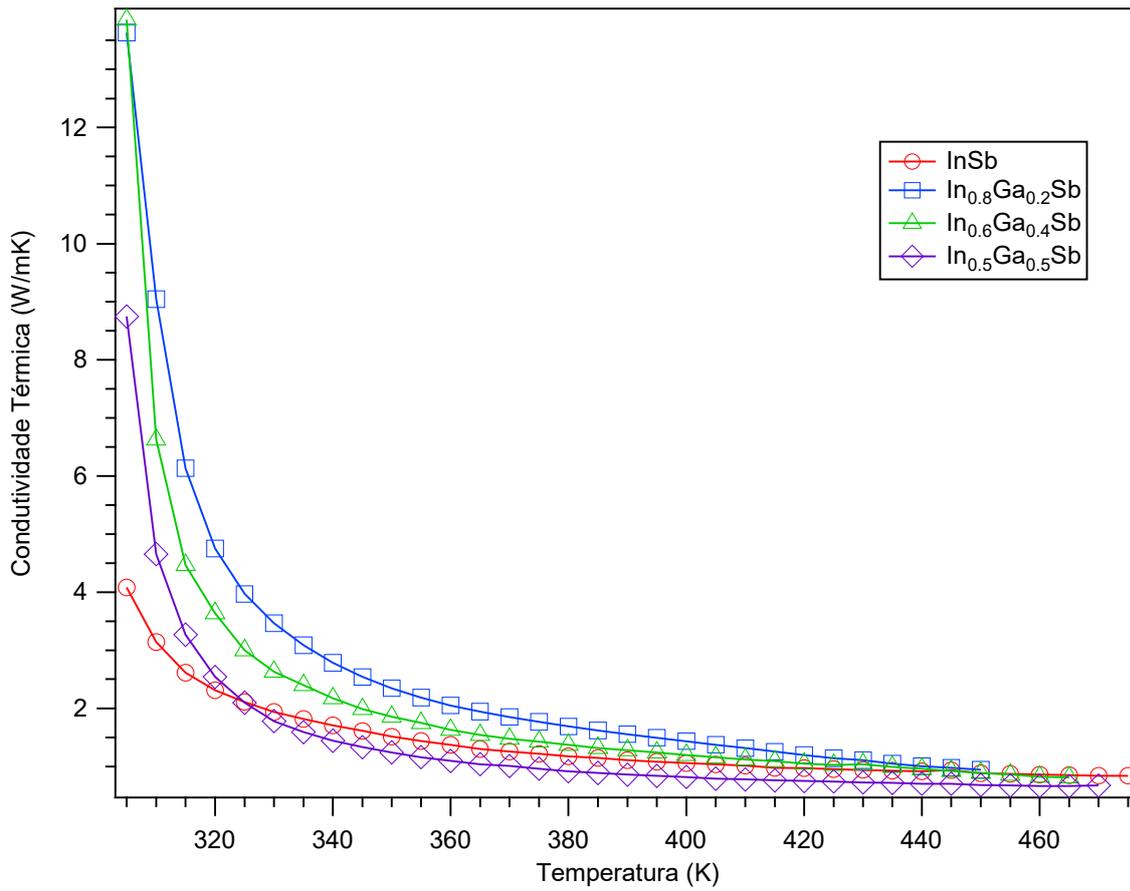


Figura 30 - Condutividade Térmica de semicondutores $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ não irradiados. As incertezas dos pontos medidos são menores que 1,2%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.

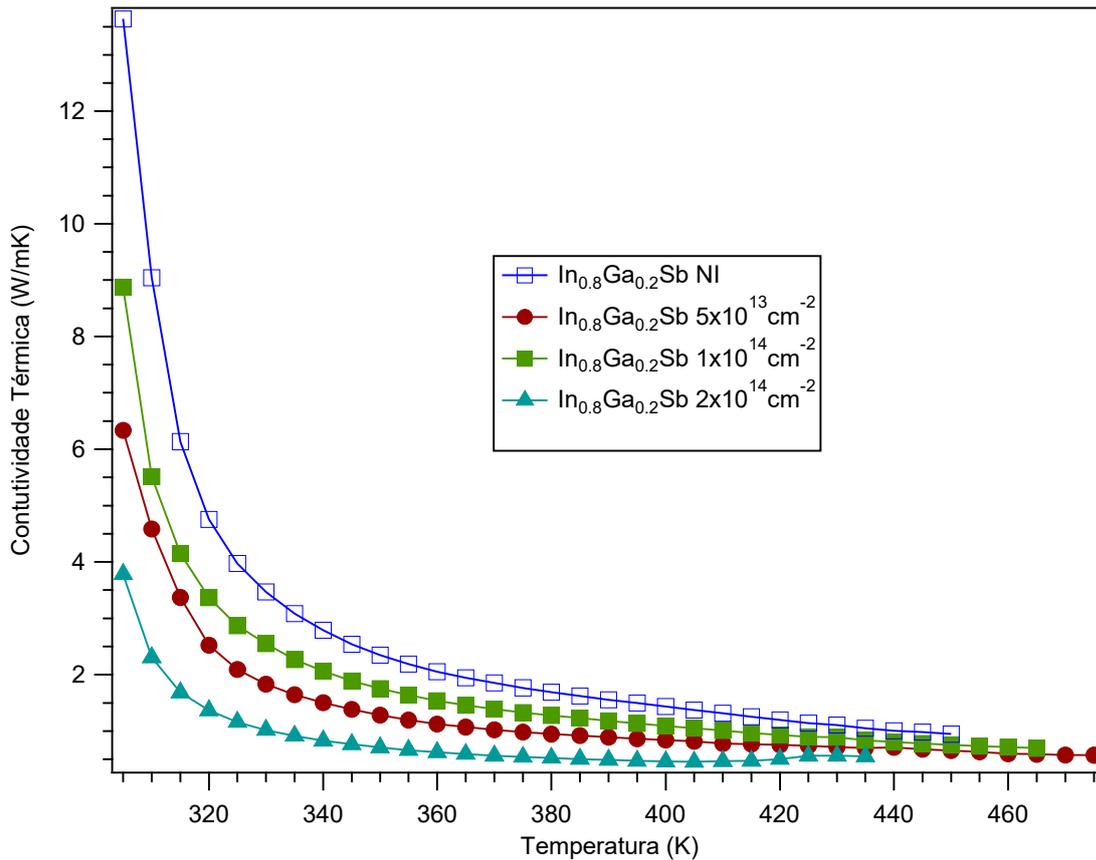


Figura 31 - Condutividade Térmica de semicondutores $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sb}$ irradiados com diferentes fluências. As incertezas dos pontos medidos são menores que 1,2%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.

Diferentemente da condutividade térmica, o coeficiente de Seebeck (S) registrou um aumento considerável com o aumento de temperatura a partir de temperaturas próximas a 400 K. Conforme discutido na seção 2.3, o coeficiente S foi obtido a partir da geração de tensão ocasionada pelo gradiente de temperatura. Como se observa nas figuras 32 e 33, a amostra $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sb}$ mostrou-se a mais dependente do gradiente térmico, gerando tensões maiores com temperaturas absolutas menores. Como já descrito, o Coeficiente de Seebeck contribui de forma quadrática sobre o parâmetro comparativo ZT . Então, este comportamento é muito relevante na avaliação dos dispositivos TEG.

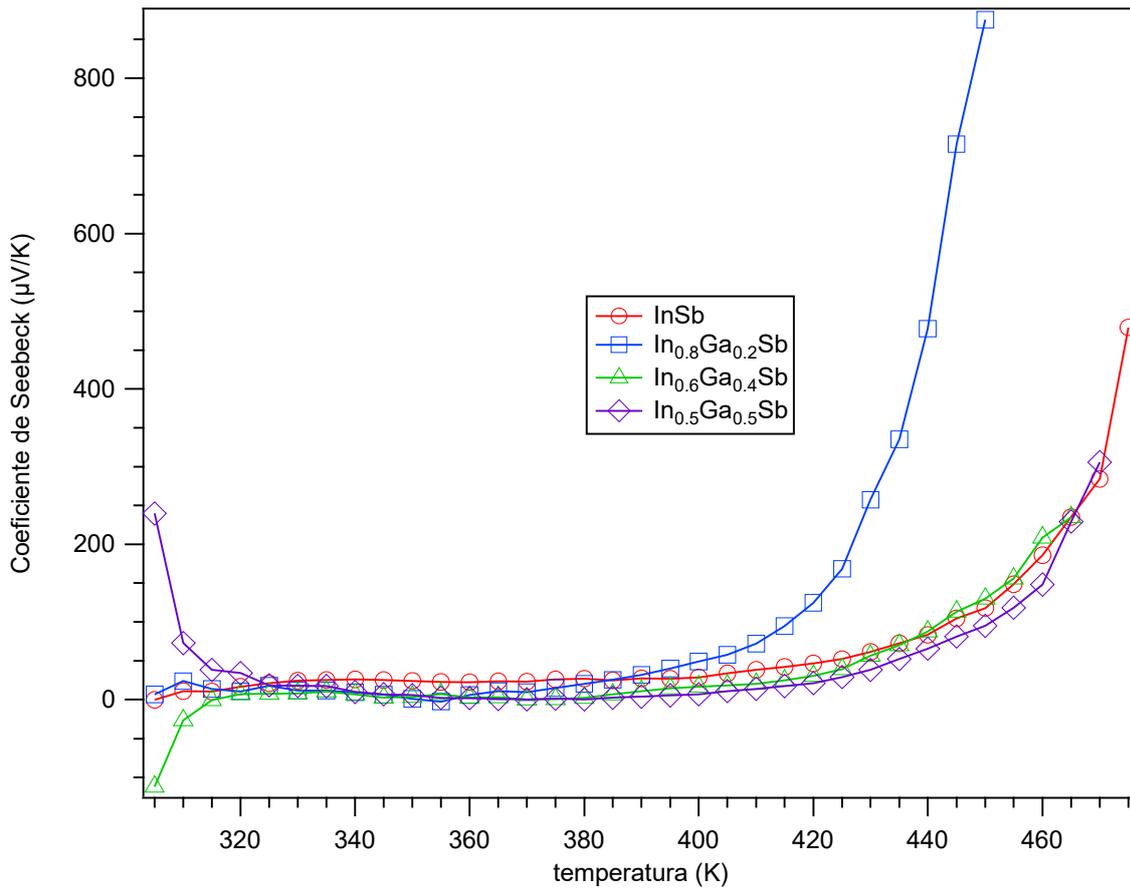


Figura 32 - Coeficiente de Seebeck de semicondutores $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ não irradiados. As incertezas dos pontos medidos são menores que 2,5%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.

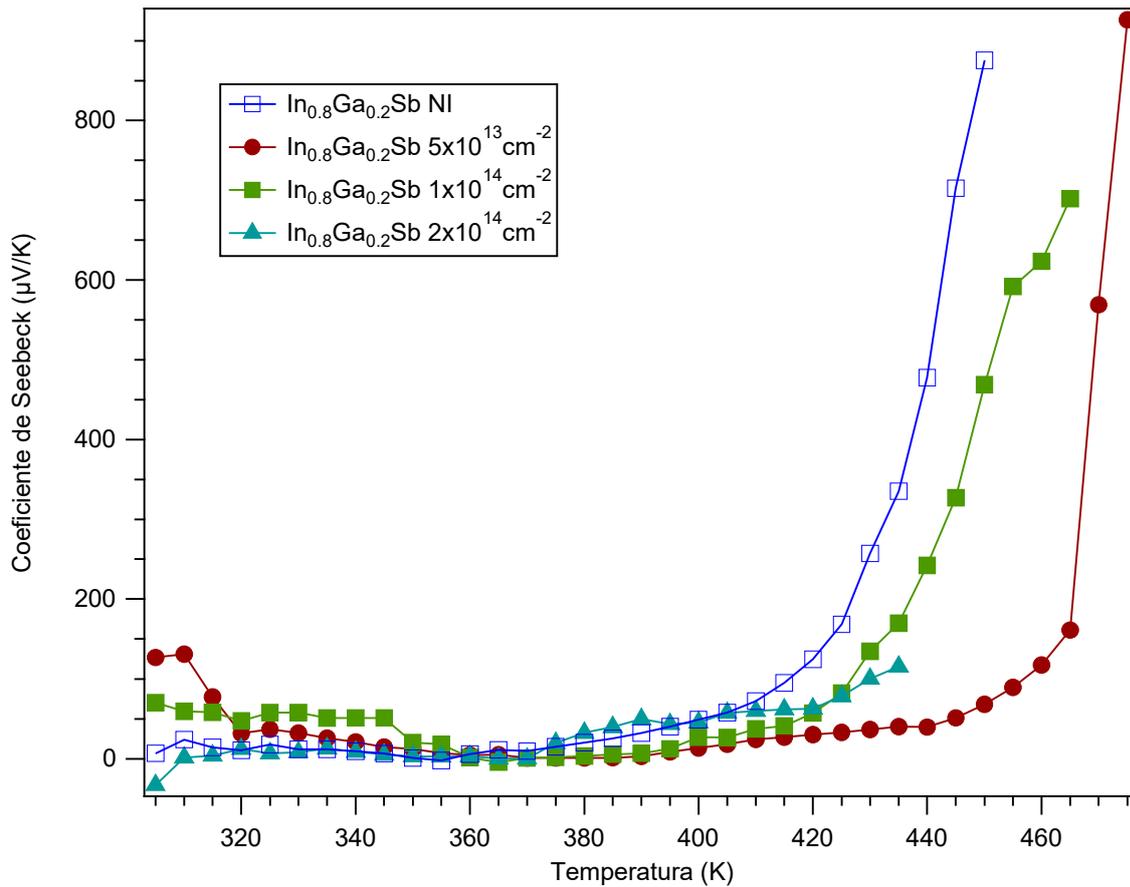


Figura 33 - Coeficiente de Seebeck de semicondutores $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sb}$ irradiados com diferentes fluências. As incertezas dos pontos medidos são menores que 2,5%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.

Além das medidas de condutividade térmica e coeficiente S , também foram obtidos os valores para a condutividade elétrica das mesmas amostras. Estes resultados estão mostrados nas figuras 34 e 35. A amostra $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{Sb}$ (não irradiada) tem uma muito forte dependência com a temperatura a partir de 440 K. Com relação às amostras irradiadas, não é possível verificar uma influência térmica significativa na condutividade elétrica entre as fluências. Contudo, é verificada, comparativamente, uma diminuição considerável de crescimento da condutividade elétrica dessas amostras em temperaturas superiores a 420 K. Tamanho do cristalito, defeitos estruturais e diferentes níveis de porosidade, originados pelo processo de irradiação iônica, podem ser alguns dos fatores que determinaram esse comportamento.

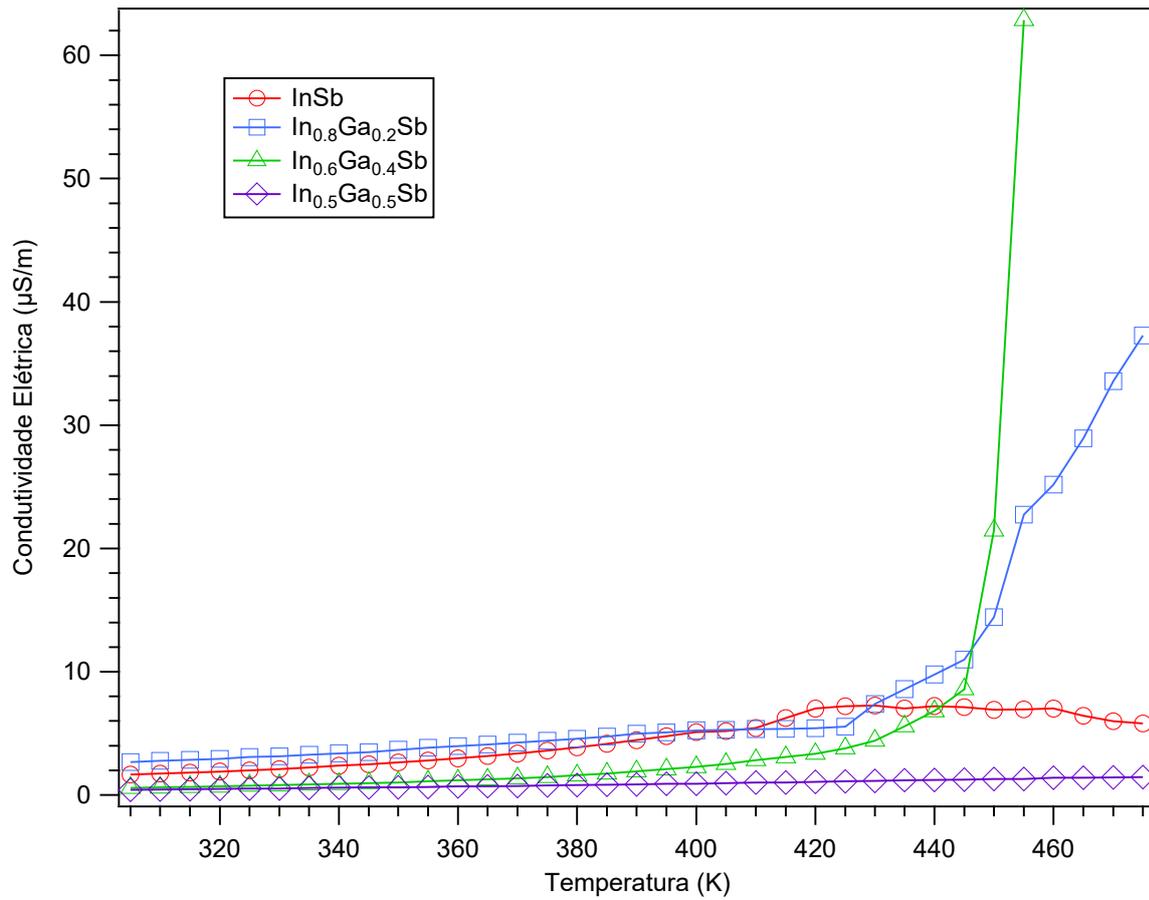


Figura 34 - Condutividade Elétrica de semicondutores $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ não irradiados. As incertezas dos pontos medidos são menores que 5,2%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.

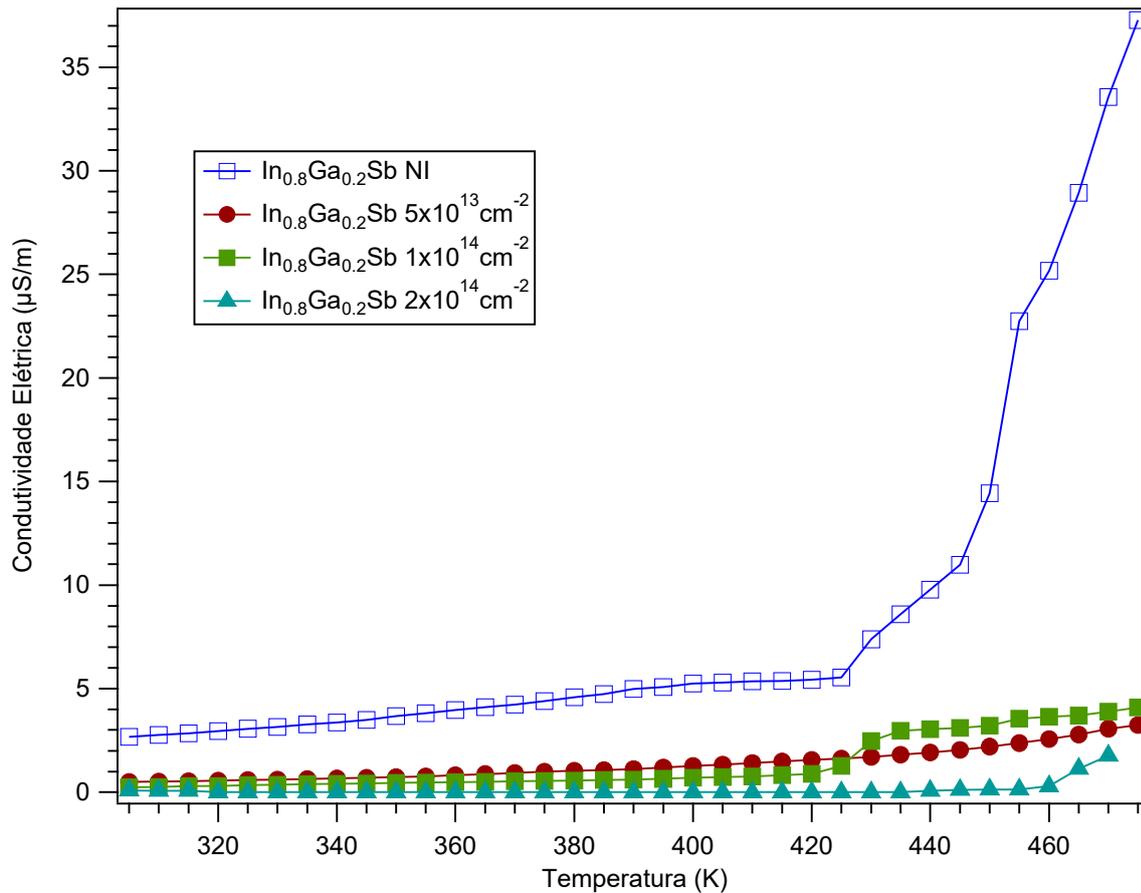


Figura 35 - Condutividade Elétrica de semicondutores $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sb}$ irradiados com diferentes fluências. As incertezas dos pontos medidos são menores que 5,2%, sendo no gráfico menores que os símbolos representativos das curvas.

A partir dos resultados mostrados nas figuras 30-35, pode-se obter o parâmetro comparativo de interesse, o ZT , conforme os embasamentos teóricos da seção 2.3, principalmente quanto à equação 14. Abaixo seguem as duas figuras, referindo-se ao conjunto de materiais irradiados e não irradiados.

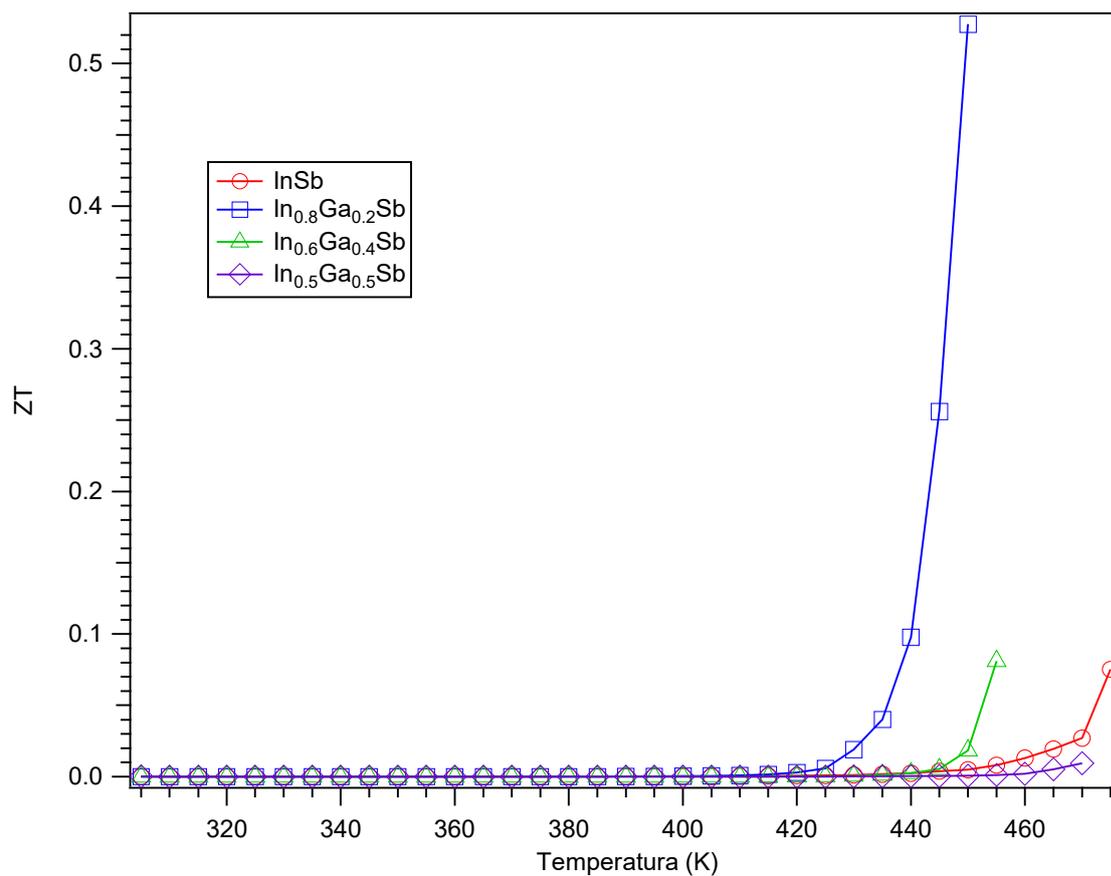


Figura 36 - Parâmetro ZT de semicondutores In_{1-x}Ga_xSb não irradiados. As incertezas de todos os pontos são menores que os símbolos representativos das curvas.

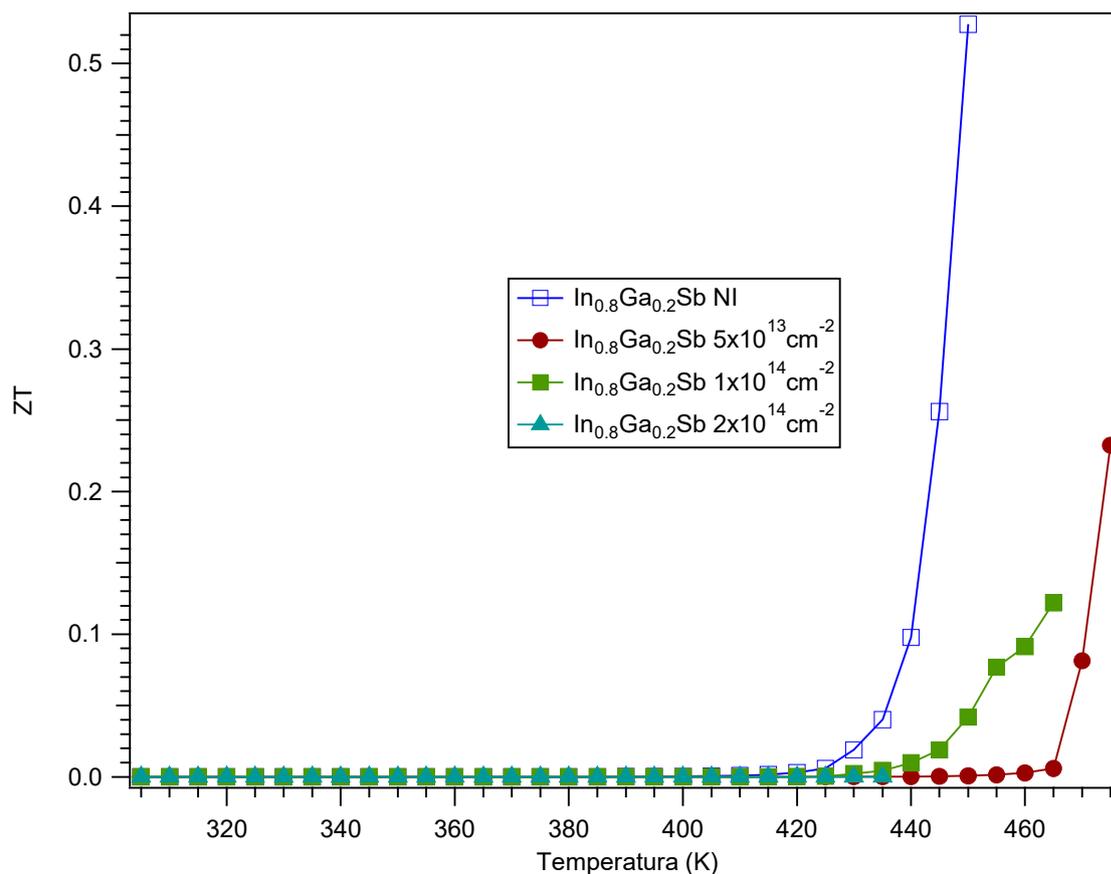


Figura 37 - Parâmetro ZT de semicondutores $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sb}$ irradiados. As incertezas de todos os pontos são menores que os símbolos representativos das curvas.

Pode-se dizer inicialmente que não há uma relação explícita entre as concentrações atômicas relativa de In e Ga e as propriedades termoelétricas dos compostos ternários, regidas pelo parâmetro ZT . Conforme relatado anteriormente, os maiores valores de coeficiente de Seebeck absoluto foram observados para os filmes $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sb}$, que também exibiu o maior valor de ZT (0,53 a 450 K) nas medições com o ERAD-STF. Esse mesmo material, após irradiação com íons Au^{+7} de 16 MeV, foi transformado em nanoespumas, e os valores de ZT obtidos para as amostras irradiadas com fluência total de 5×10^{13} ions/cm² (1×10^{14} ions/cm²) diminuíram substancialmente, atingindo o valor de 0,23 (0,12), provavelmente ocasionados pela agregação de defeitos estruturais pela incidência de íons de massa atômica elevada, o qual pode comprometer substancialmente as ligações atômicas do material alvo. Vários trabalhos têm sido relatados sobre as propriedades termoelétricas dos compostos InSb e $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$, e o valor ZT na faixa de 0,2 - 0,3 são os mais recorrentes para temperaturas de medição em torno de 450 K⁴⁵, ou seja, valores significativamente inferiores aos obtidos

experimentalmente nesses ensaios. Avaliações mais aprofundadas, com respeito aos efeitos físicos responsáveis pelas medidas apresentadas nessa seção, não foram incorporadas no texto por não representarem o objeto principal de estudo desse trabalho apresentado. Contudo, os dados fornecidos pelo equipamento desenvolvido permitem executar estudos mais aprofundados não só das amostras apresentadas na seção 4.1, mas de qualquer outro futuro semicondutor que venha a ser estudado, visando, nesse caso, a empregabilidade em dispositivos TEG.

5. CONCLUSÃO

O sistema ERAD-STF consistiu em um projeto de construção eletrônico-mecânico de características próprias, fundamentado em técnicas de obtenção de dados altamente precisas e consolidadas no ramo de instrumentação eletrônica. O desafio base de seu desenvolvimento compreendeu a inclusão desse conjunto de técnicas adotadas de aferição (resistividade elétrica, *bandgap*, condutividade térmica, coeficiente de Seebeck, *ZT*) de forma que atendesse toda, ou a grande parte das demandas para verificação em ambiente laboratorial das propriedades elétricas e/ou térmicas mais relevantes nos tipos de amostras semicondutoras que vem sendo desenvolvidas e analisadas no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. O equipamento foi desenvolvido especialmente para atender às características das amostras de filmes semicondutores comumente utilizadas no laboratório, de espessura nanométrica, e possibilitando a realização de medidas de maneira simples e confiável.

A parte mecânica que compõe o sistema de aquisição, formada por câmara selada, bomba mecânica de membrana, medidor de baixo vácuo e injetor de gases, tem por finalidade originar uma estrutura propícia a análises dos materiais desenvolvidos com tecnologias mais modernas e com grande potencial de aplicação em sensores de gás, através da verificação de seus comportamentos elétricos mais usuais nesses tipos de sensores, como resistividade, sob temperatura ambiente, ou superior, podendo chegar no controle térmico do equipamento a 300 °C, e sob pressões de gás (até o máximo de $7 \times 10^{+3}$ mbar) ou vácuo de no máximo 2×10^{-2} mbar. O controle de corrente inserida nas amostras para medição via técnica de quatro pontas, na faixa de 50 μ A a 50 nA, é considerado também um recurso fundamental para evitar saturações no equipamento e/ou vencer as barreiras de potenciais para difusão da corrente elétrica em amostras que apresentem características resistivas mais elevadas.

O controle instantâneo de fluxo (ou volume) gasoso permite determinações de parâmetros importantes a esses dispositivos sensores, como sensibilidade e saturação, sob a utilização de diferentes tipos de gases adsorvidos nas amostras. O sistema de vácuo visa também melhorar o desempenho do equipamento quanto ao isolamento térmico entre regiões espaçadas da amostra, aumentando o gradiente térmico (até faixas de 40 °C) sobre essas regiões, e, por consequência, aumentando os potenciais elétricos gerados na extensão das amostras, o que é determinante na obtenção da eficiência de materiais que apresentam comportamento promissor no uso como TEG. Abrangendo todas as possíveis ferramentas de geração de dados,

o sistema eletrônico, composto por conversores analógico-digitais de alta resolução e processamento digital programado com *firmware* dedicado, gerencia ciclicamente todos esses dispositivos, permitindo que a monitoração seja concentrada em apenas um fluxo de modo sequencial, englobando todos os dados na porta de comunicação com computador.

Como característica estipulada em projeto, o ERAD-STF é um equipamento considerado de baixo custo nos padrões de mercado atuais. Seus componentes, tanto eletrônicos, quanto mecânicos, são facilmente encontrados no mercado nacional, ou produzidos por fresagem, facilitando possíveis substituições em manutenções, ou até mesmo *upgrades* no sistema. Apesar do custo reduzido, o equipamento atendeu às propostas de desempenho estipuladas em projeto, verificado através dos testes apresentados na seção 4 para determinação dos parâmetros de precisão do dispositivo. Considerando processos comparativos com outras técnicas, o equipamento alcançou variações que vão desde 5,00%, em ensaios baseados em modelos matemáticos, e 5,56%, na determinação de *bandgap*, a 11%, considerando técnica por Efeito Hall. Mesmo com essa ponderação de maior valor, o resultado mostra-se excelente e atende perfeitamente à finalidade para a qual o equipamento foi projetado.

Respaldado pelos dados apresentados em todos os ensaios iniciais da seção 4, estabelecidos para comprovação da aplicabilidade das funcionalidades disponíveis no ERAD-STF, ficou comprovado que o sistema como um todo (equipamento e ferramentas) apresenta precisão e recursos suficientes para analisar amostras de materiais semicondutores, produzidas em tecnologia de filmes finos e com uso potencial tanto para sensores de gás diversos, quanto para termo geradores elétricos. Os limiares de medição do equipamento, e ferramentas para prover tais dados, aqui incluindo o dispositivo para mistura de gases, mostraram-se adequados aos propósitos, englobando as necessidades para fornecimento dos parâmetros necessários para futuras análises e desenvolvimentos de projetos em ambientes de laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Roditi I.; Dicionário Houaiss de Física; Objetiva: Rio de Janeiro, 2005.
- [2] Webster J.; Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays; CRC Press LLC: London, pp.7.1-7.8, 2004.
- [3] Manual Siemens Matsushita Components, 1992.
- [4] De Marcellis A., and Ferri G., “Physical and Chemical Sensors” and “Resistive, capacitive and Temperature Sensor Interfacing Overview” in Analog Circuits and Systems for Voltage-Mode and Current-Mode Sensor Interfacing Applications, Netherlands: Springer, pp. 1-71, 2011.
- [5] Sberveglieri, “New Approaches in the Design of Gas Sensors” in Gas Sensors. Principles, Operation and Developments, Ed. 1st, Netherlands: Springer, pp. 1-42, 1992.
- [6] UST Umweltsensortechnik; “Metal-Oxide (MOX) gas sensor elements”, disponível em <http://www.umweltsensortechnik.de/en/gas-sensors/mox-gas-sensors-overview.html> (acessado em 09/03/2020)
- [7] Sureshkumar N. and Dutta A., “Environmental gas sensors based on nanostructured thin films”, in Multilayer Thin Films, pp. 63-73, 2019
- [8] Sancakoglu O., “Technological background and properties of thin film semiconductors”, in Surface Science, ed 21st, 2020.
- [9] Bell J., and Tesfamichael T., “Engineering Thin Film Semiconductor Gas Sensors to Increase Sensitivity and Decrease Operation Temperature”, in Pac. Rim Intern. Cong. On Adv. Mat. And Proc., ed. 8th, pp. 1917-1928, 2016.
- [10] Kluth S. M., Gerald G. D. F., and Ridgway M. C., “Ion-irradiation-induced porosity in GaSb”, in Applied Physics Letters, vol. 86 (13), 131920, 2005.

- [11] W. Wesch, C. S. Schnohr, P. Kluth, Z. S. Hussain, L. L. Araujo, R. Giulian, D. J. Sprouster, A. P. Byrne, and M. C. Ridgway, “Structural modification of swift heavy ion irradiated amorphous Ge layers”, in *J. Phys D: Appl. Phys.*, Ed. 42, 115402, 2009.
- [12] Kluth S. M., Johannessen B., Kluth P., Glover C. J., Foran G. J., and Ridgway M.C., “EXAFS comparison of crystalline/continuous and amorphous/porous GaSb”, in *Nuc. Instrum. & Meth. B*, vol. 238 (1-4), pp. 264-267, 2005.
- [13] Kluth S. M., Llewellyn D., and Ridgway M. C., “Irradiation fluence dependent microstructural evolution of porous InSb”, in *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 242 (1-2), pp. 640-642, 2006.
- [14] Seals L., Gole J. L., Tse L. A. and Hesketh P. J, “Rapid, reversible, sensitive porous silicon gas sensor”, in *Journal of Applied Physics* 91 (4), pp. 2519-2523, 2002.
- [15] Niitsoo O., Sarkar S. K., Pejoux C., Rühle S., Cahen D. and Hodes G., “Chemical Bath Deposited CdS/CdSe- Sensitized Porous TiO₂ Solar Cells”, in *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, Vol. 181, No. 2-3, pp. 306-313, 2006.
- [16] Zhang Q., Xiong Z., Jiang J., Li W., Xu G., Bai S., Cui P., and Chen L., “Enhanced thermoelectric performance in In_{1-x}Ga_xSb originating from the scattering of point defects and nanoinclusion”, in *Jour. of Mater. Chem.*, 33, 2011.
- [17] Kumar V. N., Hayakawa Y., Udono H., and Inatomi Y., “An approach to optimize the thermoelectric properties of III–V ternary InGaSb crystals by defect engineering via point defects and microscale compositional segregations”, in *Inorg. Chem.* 58, 17, pp. 11579–11588, 2019.
- [18] Giulian R., Bolzan C. A., Rossetto L. T., de Andrade A. M. H., Schoffen J. R., Araujo L. L. and Boudinov H., “In_{1-x}Ga_xSb nanofoams made by ion irradiation of sputtered films II: thermal stability and thermoelectric properties”, “submetida para publicação em *Thin Solid Films*”.
- [19] Giulian R., Bolzan C. A., Rossetto L. T., de Andrade A. M. H., Schoffen J. R., Araujo L. L. and Boudinov H. I., “Atomic composition, structure, and electrical properties of In_{1-x}Ga_xSb films deposited by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* 709, 2020.

- [20] S. Kasap, and P. Capper, “Electrical Characterization of Semiconductor Materials and Devices” in Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Ed. 2nd, Switzerland: SIP, pp. 453-479, 2017.
- [21] K. L. Chopra, “Thickness Measurement and Analytical Techniques” in Thin Film Phenomena, Ed. 1st, New York, USA: McGraw-Hill, pp.83-90, 1969.
- [22] D. G. Rethwisch, and W. D. Jr. Callister, “Electrical Properties” in Materials Science and Engineering: An Introduction, Ed.9a., USA: Wiley, pp. 613-660, 2013.
- [23] Américo R., Schaeffer L., Ouriques E., Costa G., “Preliminary studies of thermoelectric materials for the obtainment of electrical energy from residual heat” in Tecnol. Metal. Mater. Min., vol. 16, n1, pp. 8-14, 2019.
- [24] Bahk J-H., Favaloro T., Shakouri A., “Thin film Thermoelectric Characterization Techniques” in Annual Review of Heat Transfer, pp 51-99, 2005.
- [25] Kuchling, H., Taschenbuch der Physik, Fachbuchverlag Leipzig Carl Hanser Verlag: Munique Viena, pp. 248, 1999.
- [26] Terho T., “Measuring flow rate of mixture gases: Developing a digital gas flow meter for industrial welding solutions”, Lahti University of Applied Sciences, 2017.
- [27] Vishwakarma S. R., Kumar A., Tripathi R. S. N., Rahul & Sasmita Das, “Fabrication and characterization of n-InSb thin film of different thicknesses” in Indian Journal of Pure & Applied Physics Vol. 51, pp. 260-266, abril 2013.
- [28] Lacy, “Developing a theoretical relationship between electrical resistivity, temperature, and film thickness for conductors”, Nanoscale Research Letters, Vol. 6, 636, Dez. 2011.
- [29] R. Anton, H. K. Häupl, P. Rudolf, and P. Wißmann, “Electrical and Structural Properties of Thin Palladium Films”, Z. Naturforsch, Ed.41a, pp. 665-670, Jan. 1986.
- [30] Rahul, Verma A.K., Tripathi R.N., Vishwakarma S.R., “Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of electron beam evaporated indium antimonide thin films”, Materials Science-Poland 30, pp. 375-381, Aug. 2012.

- [31] Avia Semiconductor; “24-Bit Analog-to-Digital Converter (ADC) for Weigh Scales”, disponível em https://cdn.sparkfun.com/datasheets/Sensors/ForceFlex/hx711_english.pdf (acesso em 02/02/2021).
- [32] Tektronics, Inc.; “Tektronix DMM4020”, disponível em <https://www.tek.com/datasheet/dmm4020-digital-multimeter> (acesso em 02/02/2021).
- [33] Atmel Corporation; “8-bit Atmel Microcontroller with 16/32/64KB In-System Programmable Flash”, disponível em https://ww1.microchip.com/downloads/en/devicedoc/atmel-2549-8-bit-avr-microcontroller-atmega640-1280-1281-2560-2561_datasheet.pdf (acesso em 2/02/2021).
- [34] Altmann W., “Practical Process Control for Engineers and Technicians”, 1st Ed., USA: Newnes, pp. 13-14, 24, 2005.
- [35] K. H. Ang, G. Chong, and Y. Li, “PID Control System Analysis, Design, and Technology”, IEEE Trans. on Cont. Syst. Tech., Vol. 13, No. 4, pp. 559-576, July 2005.
- [36] Atmel Corporation; “8-bit AVR Microcontroller with 32K Bytes In-System Programmable Flash”, disponível em https://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/Atmel-7810-Automotive-Microcontrollers-ATmega328P_Datasheet.pdf (acesso em 2/02/2021).
- [37] Festo; “One-way flow control valves GR/GRA, in-line installation”, disponível em https://www.festo.com/cat/xdki/data/doc_engb/PDF/EN/GRX-VFOI_EN.PDF (acesso em 2/02/2021).
- [38] Freescale Semiconductor; “Integrated Silicon Pressure Sensor On-Chip Signal Conditioned, Temperature Compensated and Calibrated”, disponível em <https://www.nxp.com/docs/en/data-sheet/MPX5700.pdf> (acesso em 2/02/2021).
- [39] Renesas Electronics Corporation; “Gas or Liquid Flow Sensor Module”, disponível em <https://www.renesas.com/us/en/products/sensor-products/flow-sensors/fs1012-gas-or-liquid-flow-sensor-module> (acesso em 5/02/2021).

- [40] Analog Devices, Inc.; “3 V/5 V, 1 mW, 2-/3-Channel, 16-Bit, Sigma-Delta ADCs”, disponível em https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AD7705_7706.pdf (acesso em 5/02/2021).
- [41] Bruschi P., Dei M., and Piotto M., “A Method to Compensate the Pressure Sensitivity of Integrated Thermal Flow Sensors”, IEEE Sensors Journal, Vol. 10, pp. 1589-1597, Oct. 2010.
- [42] Microchip Technologic, Inc; “12-Bit Digital-to-Analog Converter with EEPROM Memory in SOT-23-6”, disponível em <http://ww1.microchip.com/downloads/en/devicedoc/22039d.pdf> (acesso em 15/02/2021).
- [43] Levinshtein M. E., S. L. Romyantsev, “Handbook Series on Semiconductor Parameters”, vol.1, M. Levinshtein, S. Romyantsev and M. Shur, ed., World Scientific, London, pp. 77-103, 1996.
- [44] W. M. Haynes, “Basic Constants, units and conversion factors” in Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 97th, Florida, USA: CRC Press, pp. 12-89, 2016.
- [45] Du Z. L., Yan M. Y. and Zhu J. H., “Thermoelectric performance of $\text{In}_{0.8+y}\text{Ga}_{0.2}\text{Sb}$ ($0 \leq y \leq 0.06$) ternary solid solutions with In excess”, Materials Research Express, Num. 10, Vol. 5, Aug. 2018.
- [46] Siemens; “Pt-100 Measuring Element”, disponível em <http://npip-isu.ru/siemens/BT/PDF/n1714en.pdf> (acesso em 03/11/2019).

ANEXO A

Código fonte ERAD-STF

```
//FIRMWARE DE FONTE DE ALTA TENSÃO, CONTROLE DE TENSÃO, MEDIDAD E CORRENTE E ATUAÇÃO E  
MONITORAMENTE DE TEMPERATURA DE AMOSTRA
```

```
//DATA PRIMEIRA VERSÃO
```

```
//DATA: 13/05/2019
```

```
#include <LiquidCrystal.h> //Biblioteca display lcd arduino
```

```
#include <TimerOne.h>
```

```
#include <PID_v1.h>
```

```
void TIMER_CLOCK(void);
```

```
void CONTROL(void);
```

```
void SHOW_DATA(void);
```

```
unsigned long READ_HX711_1();
```

```
unsigned long READ_HX711_2();
```

```
void MEDE_TEMPERATURA();
```

```
void atualiza_tela();
```

```
void show_serial(void);
```

```
void serialEvent1();
```

```
void BLANK_ARRAY(void);
```

```
//DEFINIÇÕES DE PORTA PARA ARDUINO
```

```
//DISPLAY
```

```
#define rs 2 //Constantes para display LCD
```

```
#define en 3
```

```
#define d4 4
```

```
#define d5 5
```

```

#define d6      6

#define d7      7

LiquidCrystal lcd(rs, en, d4, d5, d6, d7);

//CONVERSOR AD HX711

#define ADDO_1   A3 //PF3 //Data Out //funções otimizadas para diminuir tempo de leitura do
conversor AD //http://www.sharetechnote.com/html/Arduino_BasicInfo.html

#define ADSK_1   A2 //PF2 //SCK //TROca de porta diretamente na função

#define ADDO_2   A5 //PF5 //Data Out

#define ADSK_2   A4 //PF4 //SCK

//CONVERSOR AD uC

#define TEMP_HEATER    A0

#define TEMP_SAMPLE_ANALOG  A1

//CONTROLE

#define PWM      13 //PB5

#define MENOS    10 //PB4

#define SELECT   9 //PH6

#define MAIS     8 //PH5

//Definições de limites e valores fixos

#define I_OUT_MAX  999999

#define I_OUT_MIN  0

#define V_OUT_MAX  99999

#define V_OUT_MIN  0

#define R_OUT_MAX  999999

#define R_OUT_MIN  0

#define r_OUT_MAX  999999999

#define r_OUT_MIN  0

#define MAX_PRESSAO  9000

```

```

#define MIN_PRESSAO 0

#define MAX_K_THERMAL 99999

#define MIN_K_THERMAL 0

#define MAX_SEEBECK 999

#define MIN_SEEBECK 0

#define MAX_TEMP 300

#define MIN_TEMP 50

#define TIME 300000 //1000000 = 1seg *alterado com o pwm

#define R_SHUNT 339 //Adicionado 07/10/2019 =calibrado com minipa et-2600

#define MAX_INC_T 999

#define MIN_INC_T 1

#define KP 0.0001

#define KI 0.0015

#define KD 0.0025

#define L_SAMPLE 0.00296 //Distancia entre sensores de temp. em metros

#define POT_MAX 16.333333 //Em Watts

```

```

//INICIALIZAÇÃO DE VARIÁVEIS

```

```

unsigned int temp_serial=0;

unsigned int temp_enable=0;

unsigned int turnoff_enable=1;

unsigned long set_temp=100;

unsigned long set_temp_temp=100;

unsigned int slope_temp=1;

double resistividade=0;

double V_OUT=0;

double I_OUT=0;

double V_OUT_AD_ANT=0;

double I_OUT_AD_ANT=0;

double K_TERM=0;

```

```

double SEEBECK=0;

double POT_ATUAL=0;

float V_OUT_BUFFER[40];

unsigned int nn_V_OUT=0;

float I_OUT_BUFFER[40];

unsigned int nn_I_OUT=0;

float TEMP_BUFFER[40];

unsigned int nn_TEMP=0;

float TEMP_S_BUFFER[40];

unsigned int nn_TEMP_S=0;

float K_BUFFER[40];

unsigned int nn_K=0;

float SEEBECK_BUFFER[40];

unsigned int nn_SEEBECK=0;

double R_OUT=0;

double VALOR_CORR_V=0;    //Adicionado 06/12/2019 =em uV Calibrado multímetro ET-2600

double VALOR_CORR_I=230;

double VALOR_CORR_R=0;

double VALOR_CORR_TEMP=13;    //Calibrado a 25°C (alteração direto na fórmula)  Multímetro Minipa
ET 2600+termopar

double VALOR_CORR_TEMP_S=-8;    //Calibrado a 25°C (alteração direto na fórmula)  Multímetro
Minipa ET 2600+termopar

float TEMP=0;

float TEMP_ANT=0;

float TEMP_SAMPLE=0;

float TEMP_S_ANT=0;

float DELTA_TEMP_KELVIN=0;

unsigned int inc_ohm=0;

unsigned int inc_t=300;

int num_global=0;

unsigned int habilita_serial=0;

long TEMPO = 0;

```

```

long TEMPO_ATIVO=0;

long TIME_TO_TURN_OFF=0;

int converge_temp=0;

double pressao_mbar = 0;      //Do medidor de vacuo

double pressao_mbar_teste = 0;

double pressao_mbar_1 = 0;    //Do medidor de vacuo

double pressao_mbar_2 = 0;    //Do medidor de vacuo

double pressao_mbar_3 = 0;    //Do medidor de vacuo

double pressao_mbar_4 = 0;    //Do medidor de vacuo

long recebeu_serial=0;

long recebeu_serial_ant=0;

int sequencia_serial=0;

unsigned int time_to_send_serial=0;

unsigned int data_serial_ok=0;

unsigned int validador=0;

//PID BASICS

//Define Variables we'll be connecting to

double Setpoint=0;

double Input=0;

double Output=0;

//Specify the links and initial tuning parameters

double Kp=0;

double Ki=0;

double Kd=0;

PID myPID(&Input, &Output, &Setpoint, Kp, Ki, Kd, DIRECT);

void setup()

{

    //Inicialização de portas

```

```

pinMode(PWM,OUTPUT);
pinMode(MENOS,INPUT);
pinMode(MAIS,INPUT);
pinMode(SELECT,INPUT);
pinMode(rs,OUTPUT);
pinMode(en,OUTPUT);
pinMode(d4,OUTPUT);
pinMode(d5,OUTPUT);
pinMode(d6,OUTPUT);
pinMode(d7,OUTPUT);
pinMode(TEMP_HEATER,INPUT);
pinMode(TEMP_SAMPLE,INPUT);
pinMode(ADDO_1,INPUT_PULLUP);
pinMode(ADSK_1,OUTPUT);
pinMode(ADDO_2,INPUT_PULLUP);
pinMode(ADSK_2,OUTPUT);

//PWM: Zera saída
analogWrite(PWM,0);
delay(200);

//Inicialização Display LCD
lcd.begin(20, 4);
lcd.leftToRight();           //Escrita texto da esquerda para direita
delay(200);
lcd.clear();
lcd.setCursor(0, 0);
lcd.print("  ERAD-TSF  ");
lcd.setCursor(0, 1);
lcd.print("  INIT...  ");
lcd.setCursor(0, 2);

```

```

lcd.print("      ");
lcd.setCursor(0, 3);
lcd.print("      ");
delay(1000);

//Inicialização conversor AD: referência 5V
analogReference(DEFAULT);

//Limpeza de parâmetros
atualiza_tela();
BLANK_ARRAY();

//Configuração inicial HX711 1 e 2
//1
PORTF = PORTF | B00001000; //set ADDO_1 to high
PORTF = PORTF & B11111011; //set ADSK_1 to low
//2
PORTF = PORTF | B00100000; //set ADDO_2 to high
PORTF = PORTF & B11101111; //set ADSK_2 to low

//PID BASICS initialization
//turn the PID on - Modo Moderate
Setpoint = 0;
Kp=4*KP; //Moderado
Ki=4*KI;
Kd=4*KD;
myPID.SetMode(AUTOMATIC);
myPID.SetSampleTime(50);
myPID.SetTunings(Kp, Ki, Kd);

```

```

//Inicialização da Função Timer

Timer1.initialize(TIME);          // Inicializa o Timer1 e configura para um período de 0,25 segundos ou 4Hz

Timer1.attachInterrupt(TIMER_CLOCK); // Configura a função callback() como a função para ser chamada
a cada interrupção do Timer

//Inicializa serial RX para recebimento de dados de outros equipamentos. Configura Porta RX1 para
interrupção

Serial1.begin(57600, SERIAL_8N1);

attachInterrupt(digitalPinToInterrupt(19), serialEvent1, HIGH);
}

void BLANK_ARRAY(void)

{unsigned int nn=0;

do{V_OUT_BUFFER[nn]=0;
  I_OUT_BUFFER[nn]=0;
  TEMP_BUFFER[nn]=0;
  TEMP_S_BUFFER[nn]=0;
  SEEBECK_BUFFER[nn]=0;
  K_BUFFER[nn]=0;
  nn++;
}while(nn<=39);

nn_V_OUT=0;
nn_I_OUT=0;
nn_TEMP=0;
nn_TEMP_S=0;
nn_K=0;
nn_SEEBECK=0;
}

void loop()

```

```

{
int exit_loop=0;
int val_mais=1;
int val_menos=1;
int val_select=1;

do{

//ESPERA PRINCIPAL - LEITURA DE BOTÕES E ESPERA DE COMANDOS GERAIS
do{ val_menos = PINH & B00100000;

    val_mais = PINB & B00010000;

    val_select = PINH & B01000000;

}while(val_mais>0 & val_menos>0 & val_select>0);

Timer1.stop();
delay(250);

if(val_select==0)
{exit_loop = 1;}
if(val_mais==0 & num_global<6)
{num_global++;}
if(val_menos==0 & num_global>1)
{num_global--;}

if(num_global>0)
{
lcd.setCursor(0, 0);
lcd.print("_____");
lcd.setCursor(0, 1);
lcd.print("_____SET_____");
lcd.setCursor(0, 2);

```

```

lcd.print(" TEMPERATURE ");

lcd.setCursor(0, 3);

lcd.print(" ");

lcd.setCursor(0, 2);

switch (num_global)
{
  case 1:
    {lcd.print(" TEMPERATURE ");
    break;}

  case 2:
    {lcd.print(" TEMPERATURE SLOPE ");
    break;}

  case 3:
    {lcd.print(" ON/OFF TEMPERATURE ");
    break;}

  case 4:
    {lcd.print(" AUTO TURN OFF ");
    break;}

  case 5:
    {lcd.print(" RESISTIVITY ");
    break;}

  case 6:
    {lcd.print(" USB SERIAL ");
    break;}

  default:
    {break;}
}

}

}while(exit_loop==0);

```

```

exit_loop = 0;

if(temp_serial==1) //Desabilita serial
{Serial.end();}

switch(num_global)
{
case 1:
{
lcd.setCursor(0, 1);
lcd.print(" TEMPERATURE ");
lcd.setCursor(0, 2);
lcd.print("(+)(-)Adj (S)Exit");
lcd.setCursor(0, 3);
lcd.print(" Tp: ");

do{
lcd.setCursor(9, 3);
lcd.print(set_temp_temp);
lcd.print(" C ");

//Leitura dos botões
do{val_menos = PINH & B00100000;
val_mais = PINB & B00010000;
val_select = PINH & B01000000;
}while(val_mais>0 & val_menos>0 & val_select>0);

delay(100);

if(val_mais==0 & set_temp_temp<MAX_TEMP)
{set_temp_temp++;

```

```

    }else{
        if(val_menos==0 & set_temp_temp>MIN_TEMP)
            {set_temp_temp--;}

    }while(val_select>0);

    set_temp = set_temp_temp;
    Setpoint = set_temp;

    break;}

case 2:
{
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print(" TEMPERATURE SLOPE ");
    lcd.setCursor(0, 2);
    lcd.print("(+)(-)Adj (S)Exit");

    do{
        lcd.setCursor(0, 3);
        if(slope_temp==0)
            {lcd.print(" SMOOTH ");}
        else{
            if(slope_temp==1)
                {lcd.print(" MODERATE ");}
            else
                {lcd.print(" AGGRESSIVE ");}}

        //Leitura dos botões
        do{val_menos = PINH & B00100000;

```

```

val_mais = PINB & B00010000;
val_select = PINH & B01000000;
}while(val_mais>0 & val_menos>0 & val_select>0);

delay(200);

if(val_mais==0 | val_menos==0)
{if(slope_temp==0)
  {slope_temp=1;}
else{
  if(slope_temp==1)
    {slope_temp=2;}
  else
    {slope_temp=0;}}
}

}while(val_select>0);

//Reconfigura parâmetros PID
if(slope_temp==0)
{ Kp=2*KP;
  Ki=2*KI;
  Kd=2*KD;
}
else{
if(slope_temp==1)
{ Kp=4*KP;
  Ki=4*KI;
  Kd=4*KD;
}
else

```

```
{ Kp=8*KP;  
  Ki=8*KI;  
  Kd=8*KD;  
}}
```

```
myPID.SetTunings(Kp, Ki, Kd);
```

```
break;}
```

case 3:

```
{ lcd.setCursor(0, 1);  
  lcd.print(" TEMPERATURE ");  
  lcd.setCursor(0, 2);  
  lcd.print("(+)(-)Adj (S)Exit");
```

```
do{
```

```
  lcd.setCursor(0, 3);  
  if(temp_enable==1)  
  {lcd.print(" ON ");}  
  else  
  {lcd.print(" OFF ");}
```

```
//Leitura dos botões
```

```
do{val_menos = PINH & B00100000;  
  val_mais = PINB & B00010000;  
  val_select = PINH & B01000000;  
}while(val_mais>0 & val_menos>0 & val_select>0);
```

```
delay(200);
```

```
if(val_mais==0 | val_menos==0)
```

```

        {if(temp_enable==0)
          {temp_enable=1;}
        else
          {temp_enable=0;}}

    }while(val_select>0);

if(temp_enable==0)
  {//Zera PWM (sem corrente)
    set_temp_temp = set_temp;
    set_temp = 0;

    //PID BASICS: CONTROLE
    //initialize the variables we're linked to
    Input = 0;
    Output =0;
    Setpoint=0;
    myPID.Compute();
    analogWrite(PWM,0);
  }
else
  {//Seta PWM (com corrente)
    set_temp = set_temp_temp;
    //PID BASICS: CONTROLE
    //initialize the variables we're linked to
    Setpoint = set_temp;
  }

  break;}

```

case 4:

```

{ lcd.setCursor(0, 1);

  lcd.print(" AUTO TURN OFF ");

  lcd.setCursor(0, 2);

  lcd.print("(+)(-)Adj (S)Exit");

do{

  lcd.setCursor(0, 3);

  if(turnoff_enable==1)

  {lcd.print(" ON ");}

  else

  {lcd.print(" OFF ");}

  //Leitura dos botões

  do{val_menos = PINH & B00100000;

    val_mais = PINB & B00010000;

    val_select = PINH & B01000000;

  }while(val_mais>0 & val_menos>0 & val_select>0);

  delay(200);

  if(val_mais==0 | val_menos==0)

  {if(turnoff_enable==0)

    {turnoff_enable=1;}

  else

    {turnoff_enable=0;}}

  }while(val_select>0);

break;}

```

case 5:

```

{ lcd.setCursor(0, 1);

  lcd.print(" RESISTIVITY ");

  lcd.setCursor(0, 2);

  lcd.print("(+)(-)Adj (S)Exit");

  lcd.setCursor(0, 3);

  lcd.print(" t: nm ");

do{

  lcd.setCursor(9, 3);

  if(inc_t<100)

  {lcd.print(" ");}

  if(inc_t<10)

  {lcd.print(" ");}

  lcd.print(inc_t);

//Leitura dos botões e medições

do{val_menos = PINH & B00100000;

  val_mais = PINB & B00010000;

  val_select = PINH & B01000000;

}while(val_mais>0 & val_menos>0 & val_select>0);

  delay(100);

  if(val_mais==0 & inc_t<MAX_INC_T)

  {inc_t++;}

  if(val_menos==0 & inc_t>MIN_INC_T)

  {inc_t--;}

}while(val_select>0);

```

```

break;}

case 6:
{ lcd.setCursor(0, 1);
  lcd.print("USB SERIAL BR:57600");
  lcd.setCursor(0, 2);
  lcd.print("(+)(-)Adj (S)Exit");

do{
  lcd.setCursor(0, 3);
  if(temp_serial==1)
  {lcd.print("  ON  ");}
  else
  {lcd.print("  OFF  ");}

  //Leitura dos botões
  do{val_menos = PINH & B00100000;
    val_mais = PINB & B00010000;
    val_select = PINH & B01000000;
  }while(val_mais>0 & val_menos>0 & val_select>0);

  delay(200);

  if(val_mais==0 | val_menos==0)
  {if(temp_serial==0)
    {temp_serial=1;}
  else
    {temp_serial=0;}}

}while(val_select>0);

```

```

        if(temp_serial==0)

        //{Desabilita serial

        habilita_serial=0;

        Serial.end();

        }

        else

        //{Inicializa serial

        Serial.begin(57600, SERIAL_8N1);

        Serial.println("REMOTE ACQUISITION SYSTEM\r\n");

        Serial.println("BAUDRATE: 57600");

        Serial.println("CONFIG: 8-bit, 1-bit stop\r\n");

Serial.println("|Rs[Ohm/sqr]|Po[ubar]|Th[°C]|Ts[°C]|V[uV]|I[nA]|ro[uOhm.cm]|k[W/K]|s[uV/K]|P[mW]|t[s]|\r\n\r\n");

        habilita_serial=1;

        }

        break;}

        default:

        {break;}

    }

if(temp_serial==1)

://{Habilita serial

Serial.begin(57600, SERIAL_8N1);

}

atualiza_tela();

delay(250);

Timer1.start();

```

```

    num_global=0;
}

void atualiza_tela()
{//ATUALIZA TELA EXIBIÇÃO
    lcd.clear();
    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print("      ");
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print("      ");
    lcd.setCursor(0, 2);
    lcd.print("T:   P:  ");
    lcd.setCursor(0, 3);
    lcd.print("k:   s:  ");
}

void MEDE_TEMPERATURA()
{
    float TEMP_TEMPORARIO=0;
    unsigned int nn_temp=0;

    //TEMPERATURA HEATER - CONVERSÕES AD
    nn_temp=0;
    TEMP_TEMPORARIO=TEMP_ANT;
    do{ TEMP_TEMPORARIO = TEMP_TEMPORARIO + analogRead(TEMP_HEATER);
        nn_temp++;
    }while(nn_temp<255);

    TEMP_ANT = TEMP_TEMPORARIO/16.0;    //Oversampling
    TEMP_TEMPORARIO = TEMP_ANT;
}

```

```

//PT-100

//TEMPERATURA NA AMOSTRA

TEMP = TEMP_TEMPORARIO*0.03084 - 228.2; //Converte em Resistência (R 22000 em série) com correção.
(5V/16384 x Coef A) - B (oversampling 14-bit)

if(TEMP<=0)
{TEMP = 0;}else{
if(TEMP>=400)
{TEMP = 400;}}

//Filtragem com valores anteriores
TEMP_BUFFER[nn_TEMP] = TEMP;
if(nn_TEMP>=20)
{nn_TEMP=0;}
else
{nn_TEMP++;}
nn_temp=0;
do{TEMP = TEMP + TEMP_BUFFER[nn_temp];
nn_temp++;
}while(nn_temp<=20);
TEMP = TEMP/22.0;

//TEMPERATURA SUPERIOR DA AMOSTRA - CONVERSÕES AD
nn_temp=0;
TEMP_TEMPORARIO=TEMP_S_ANT;
do{ TEMP_TEMPORARIO = TEMP_TEMPORARIO + analogRead(TEMP_SAMPLE_ANALOG);
nn_temp++;
}while(nn_temp<255);

TEMP_S_ANT = TEMP_TEMPORARIO/16.0; //Oversampling
TEMP_TEMPORARIO = TEMP_S_ANT;

```

```

//PT-100

//TEMPERATURA NA AMOSTRA

TEMP_SAMPLE = TEMP_TEMPORARIO*0.02968 - 216.6; //Converte em Resistência (R 22000 em série) com
correção. (5V/16384 x Coef A) - B (oversampling 14-bit)

if(TEMP_SAMPLE<=0)
{TEMP_SAMPLE = 0;}else{
if(TEMP_SAMPLE>=400)
{TEMP_SAMPLE = 400;}}

//Filtragem com valores anteriores
TEMP_S_BUFFER[nn_TEMP_S] = TEMP_SAMPLE;
if(nn_TEMP_S>=20)
{nn_TEMP_S=0;}
else
{nn_TEMP_S++;}
nn_temp=0;
do{TEMP_SAMPLE = TEMP_SAMPLE + TEMP_S_BUFFER[nn_temp];
nn_temp++;
}while(nn_temp<=20);
TEMP_SAMPLE = TEMP_SAMPLE/22.0;
}

void show_serial(void)
{//EXIBIÇÃO NA PORTA SERIAL DE DADOS OBTIDOS (Sequência)
char data[55];
long temp_R_OUT=R_OUT;
long temp_pressao=1000*pressao_mbar;
long temp_TEMP=TEMP;
long temp_TEMP_SAMPLE=TEMP_SAMPLE;

```

```

long temp_V_OUT=V_OUT;

long temp_I_OUT=I_OUT;

long temp_resist=resistividade;

long temp_k = K_TERM;

long temp_s = SEEBECK;

long temp_pot = POT_ATUAL;

long temp_TEMPO=TEMPO;

//https://arduinoasics.blogspot.com/2019/05/sprintf-function.html

//http://www.farrellf.com/TelemetryViewer/

sprintf(data,"%ld,%ld,%ld,%ld,%ld,%ld,%ld,%ld,%ld,%ld",temp_R_OUT,temp_pressao,temp_TEMP,
temp_TEMP_SAMPLE, temp_V_OUT, temp_I_OUT, temp_resist, temp_k, temp_s, temp_pot, temp_TEMPO);

Serial.println(data);
}

void TIMER_CLOCK(void)
{
MEDE_TEMPERATURA();

SHOW_DATA();

TEMPO_ATIVO++;

if(habilita_serial==1 & time_to_send_serial>=4)
{
TEMPO++;

show_serial();

time_to_send_serial=0;
}

if(temp_enable==1)
{CONTROL();}

```

```

time_to_send_serial++;
}

void CONTROL(void)
{//Controle de temperatura amostra
unsigned int compute_pid=0;

//PID BASICS: CONTROLE
Input = TEMP;
compute_pid = myPID.Compute();

if(compute_pid==1)
{analogWrite(PWM, Output);}

if(turnoff_enable==1){
//***VERIFICA CONVERGÊNCIA DE TEMPERATURA E DESLIGA ATUADOR APÓS 10s (Automático turn-off)
if(TEMP>=set_temp & converge_temp==0)
{TIME_TO_TURN_OFF = TEMPO_ATIVO;
converge_temp=1;}
if(TEMPO_ATIVO>=(TIME_TO_TURN_OFF+300) & converge_temp==1) //Espera 10s para desligar
{//Zera PWM (sem corrente)
set_temp_temp = set_temp;
set_temp = 0;
Input = 0;
Output =0;
Setpoint=0;
myPID.Compute();
analogWrite(PWM,0);
temp_enable=0;
converge_temp=0;
}}

```

```
}
```

```
void SHOW_DATA(void)
```

```
{//Exibe valores atualizados
```

```
unsigned long temp_print=0;
```

```
unsigned int nn_temp=0;
```

```
//CONVERSÕES AD
```

```
//*****CONVERSÕES ADC DE TENSÃO E CORRENTE*****
```

```
nn_temp=0;
```

```
V_OUT=V_OUT_AD_ANT;
```

```
I_OUT=I_OUT_AD_ANT;
```

```
do{
```

```
    V_OUT = V_OUT + READ_HX711_1();
```

```
    I_OUT = I_OUT + READ_HX711_2();
```

```
    nn_temp++;
```

```
}while(nn_temp<9);
```

```
V_OUT_AD_ANT = V_OUT/10.0;
```

```
I_OUT_AD_ANT = I_OUT/10.0;
```

```
// Tensões: Conversões binário e divisor resistivo
```

```
V_OUT = V_OUT*0.000465661287307739;          //Vm = ((0,0390625/8388608) /10)  G:64  *1000000  
(escala u)
```

```
//Corrente
```

```
I_OUT = I_OUT*0.232830643653869628;        //Vm = ((0,01953125/8388608) /10) G:128  *1000000000  
(escala n)
```

```
//Corrente
```

```
I_OUT = I_OUT/R_SHUNT;                      //Caso usar resistor de X ohms saída fonte de corrente
```

```

//CORREÇÕES: CALIBRAÇÕES POR EQUIPAMENTOS EXTERNOS (TEKtronix - DMM4020)

if(I_OUT >= VALOR_CORR_I)

{I_OUT = I_OUT - VALOR_CORR_I;}      //Adicionado 06/09/2019

if(I_OUT<=10)          //VALOR MÍNIMO EXIBIDO

{I_OUT=0;}

//Filtragem com valores anteriores

V_OUT_BUFFER[nn_V_OUT] = V_OUT;

if(nn_V_OUT>=28)

{nn_V_OUT=0;}

else

{nn_V_OUT++;}

nn_temp=0;

do{V_OUT = V_OUT + V_OUT_BUFFER[nn_temp];

   nn_temp++;

}while(nn_temp<=28);

V_OUT = V_OUT/30.0;

I_OUT_BUFFER[nn_I_OUT] = I_OUT;

if(nn_I_OUT>=28)

{nn_I_OUT=0;}

else

{nn_I_OUT++;}

nn_temp=0;

do{I_OUT = I_OUT + I_OUT_BUFFER[nn_temp];

   nn_temp++;

}while(nn_temp<=28);

I_OUT = I_OUT/30.0;

//Resistência de folha (superficial)

if(I_OUT>0)

```

```

{R_OUT = 4532.0*(V_OUT/I_OUT);} //Fator de multiplicacao para resistencia de superficie : *1000 (I em nA)
else
{R_OUT = R_OUT_MAX;} //Limite de medição R

//*****RESISTIVIDADE*****
resistividade = inc_t*R_OUT/10; //Função: /10 = t em nm e exibição em uOHM.cm

//*****PARÂMETROS TÉRMICOS*****
DELTA_TEMP_KELVIN = TEMP - TEMP_SAMPLE;
POT_ATUAL = 1000*POT_MAX*(Output/255); //Duty cycle. pot_atual em mW

if(DELTA_TEMP_KELVIN>0)
{K_TERM = 1000000*(POT_ATUAL*L_SAMPLE)/(inc_t*DELTA_TEMP_KELVIN); //exibição em MW/K (inc_t
tem q ser em nm)
SEEBECK = (3300 - V_OUT)/(DELTA_TEMP_KELVIN);}
else
{K_TERM = MAX_K_THERMAL;
SEEBECK = MAX_SEEBECK;}

//Filtragem com valores anteriores
K_BUFFER[nn_K] = K_TERM;
if(nn_K>=30)
{nn_K=0;}
else
{nn_K++;}
nn_temp=0;
do{K_TERM = K_TERM + K_BUFFER[nn_temp];
nn_temp++;
}while(nn_temp<=30);
K_TERM = K_TERM/32.0;

```

```

SEEBECK_BUFFER[nn_SEEBECK] = SEEBECK;

if(nn_SEEBECK>=30)
{nn_SEEBECK=0;}

else
{nn_SEEBECK++;}

nn_temp=0;

do{SEEBECK = SEEBECK + SEEBECK_BUFFER[nn_temp];
  nn_temp++;
}while(nn_temp<=30);

SEEBECK = SEEBECK/32.0;

//*****EXIBIÇÃO*****
//*****TENSÃO*****

//Verificação de limites
if(V_OUT <= V_OUT_MIN)
{V_OUT = V_OUT_MIN;}

if(V_OUT >= V_OUT_MAX)
{V_OUT = V_OUT_MAX;}

lcd.setCursor(0, 0);
temp_print = V_OUT;
lcd.print(temp_print);          //uV

lcd.write(0xE4); //MICRO
if(V_OUT<10)
{lcd.print("V ");}

else{
if(V_OUT<100)
{lcd.print("V ");}

else{
if(V_OUT<1000)

```

```

{lcd.print("V ");}

else{

if(V_OUT<10000)

{lcd.print("V ");}

else{

lcd.print("V");

if(V_OUT>=39000)

{lcd.print("s");}

else

{lcd.print(" ");}

}}}}

//*****CORRENTE*****

//Verificação de limites

if(I_OUT <= I_OUT_MIN)

{I_OUT = I_OUT_MIN;}

if(I_OUT >= I_OUT_MAX)

{I_OUT = I_OUT_MAX;}

lcd.setCursor(0, 1);

temp_print = I_OUT;

lcd.print(temp_print);          //nA

if(I_OUT<10)

{lcd.print("nA ");}

else{

if(I_OUT<100)

{lcd.print("nA ");}

else{

if(I_OUT<1000)

{lcd.print("nA ");}

```

```

else{
if(I_OUT<10000)
{lcd.print("nA ");}
else{
lcd.print("nA");
if(I_OUT>=55000)
{lcd.print("s");}
else
{lcd.print(" ");}
}}}}

//*****RESISTÊNCIA*****
//Verificação de limites
if(R_OUT <= R_OUT_MIN)
{R_OUT = R_OUT_MIN;}
if(R_OUT >= R_OUT_MAX)
{R_OUT = R_OUT_MAX;}

lcd.setCursor(11, 1);
temp_print = R_OUT;
lcd.print(temp_print);          //Ohm/square

lcd.write(0xF4); //OHM
lcd.write(0x2F); // BARRA
lcd.write(0xDB); //SQUARE

if(R_OUT<10)
{lcd.print(" ");}
else{
if(R_OUT<100)
{lcd.print(" ");}

```

```

else{
if(R_OUT<1000)
{lcd.print(" ");}
else{
if(R_OUT<10000)
{lcd.print(" ");}
else{
if(R_OUT<100000)
{lcd.print(" ");}}}}

//*****PRESSAO*****
recebeu_serial = TEMPO_ATIVO - recebeu_serial_ant;

lcd.setCursor(8, 0);

if(recebeu_serial<300) //Tempo para indicar não recebimento do dado
{//Indica no sensor caso com comunicacao

if(data_serial_ok==1)
{
//Condicionamento do valor recebido

pressao_mbar_teste = pressao_mbar_1 + pressao_mbar_2*256 + pressao_mbar_3*65536 +
pressao_mbar_4*16777216;

pressao_mbar_teste = pressao_mbar_teste/10000.0;

if(pressao_mbar_teste<=(pressao_mbar+100)) //Filtro
{pressao_mbar = pressao_mbar_teste;}

//Verificação de limites
if(pressao_mbar <= MIN_PRESSAO)
{pressao_mbar = MIN_PRESSAO;}

```

```

if(pressao_mbar >= MAX_PRESSAO)

{pressao_mbar = MAX_PRESSAO;}

if(pressao_mbar<10)
{lcd.print(" ");}
else{
if(pressao_mbar<100)
{lcd.print(" ");}
else{
if(pressao_mbar<1000)
{lcd.print(" ");}}

//Exibe no display
lcd.print(pressao_mbar,3);
lcd.print("mbar");
}

}else

{//Exibe no display
lcd.print(" no sensor");
pressao_mbar = 0;
}

//*****TEMPERATURA*****
//HEATER
lcd.setCursor(2, 2);
temp_print = TEMP;
lcd.print(temp_print);

lcd.write(0x2F); // "/"

```

```

//SAMPLE

temp_print = TEMP_SAMPLE;

lcd.print(temp_print);

if(TEMP_SAMPLE<100)
{lcd.print("C ");}
else{
lcd.print("C");}

//*****INDICADOR DE CONTROLE TEMPERATURA*****

lcd.setCursor(13, 2);

temp_print = POT_ATUAL;

lcd.print(temp_print);

if(POT_ATUAL<10)
{lcd.print("mW ");}
else{
if(POT_ATUAL<100)
{lcd.print("mW ");}
else{
if(POT_ATUAL<1000)
{lcd.print("mW ");}
else{
if(POT_ATUAL<10000)
{lcd.print("mW ");}
else{
lcd.print("mW"); }}}
}

//*****COEFICIENTE CONDUTIVIDADE TÉRMICA*****

//Verificação de limites

```

```

if(K_TERM <= MIN_K_THERMAL)

{K_TERM = MIN_K_THERMAL;}

if(K_TERM >= MAX_K_THERMAL)

{K_TERM = MAX_K_THERMAL;}

lcd.setCursor(2, 3);

temp_print = K_TERM;

lcd.print(temp_print);

if(K_TERM<10)

{lcd.print("W/K ");}

else{

if(K_TERM<100)

{lcd.print("W/K ");}

else{

if(K_TERM<1000)

{lcd.print("W/K ");}

else{

if(K_TERM<10000)

{lcd.print("W/K ");}

else{

lcd.print("W/K");}}}

//*****COEFICIENTE DE SEEBECK*****

//Verificação de limites

if(SEEBECK <= MIN_SEEBECK)

{SEEBECK = MIN_SEEBECK;}

if(SEEBECK >= MAX_SEEBECK)

{SEEBECK = MAX_SEEBECK;}

lcd.setCursor(13, 3);

```

```

temp_print = SEEBECK;
lcd.print(temp_print);

lcd.write(0xE4); //MICRO
if(SEEBECK<10)
{lcd.print("V/K ");}
else{
if(SEEBECK<100)
{lcd.print("V/K ");}
else{
lcd.print("V/K");}}
}

//LEITURA CONVERSOR AD HX711 1
unsigned long READ_HX711_1()
{
unsigned long Count = 0;
unsigned char i;

//funções otimizadas para diminuir tempo de leitura do conversor AD
//http://www.sharetechnote.com/html/Arduino_BasicInfo.html

while((PINF & B00001000)==8); //Leitura porta F.3 (ADDO_1)

for(i=0;i<24;i++)
{ PORTF = PORTF | B00000100; //set ADSK_1 to high
Count = Count << 1;
PORTF = PORTF & B11111011; //set ADSK_1 to low
if((PINF & B00001000)==8) //Leitura porta F.3 (ADDO_1)
{Count++;}

```

```

}

PORTF = PORTF | B00000100; //set ADSK_1 to high
Count = Count^0x800000;
PORTF = PORTF & B11111011; //set ADSK_1 to low

PORTF = PORTF | B00000100; //set ADSK_1 to high
PORTF = PORTF & B11111011; //set ADSK_1 to low

PORTF = PORTC | B00000100; //set ADSK_1 to high
PORTF = PORTF & B11111011; //set ADSK_1 to low

//Reconfiguração inicial para próxima leitura
PORTF = PORTF | B00001000; //set ADDO_1 to high

if(Count>8388608)
{Count = Count - 8388608;} //complemento de 2
else
{Count = 0;}

return(Count);
}

//LEITURA CONVERSOR AD HX711 2
unsigned long READ_HX711_2()
{
unsigned long Count = 0;
unsigned char i=0;

//funções otimizadas para diminuir tempo de leitura do conversor AD
//http://www.sharetechnote.com/html/Arduino_BasicInfo.html

```

```

while((PINF & B00100000)==32);      //Leitura porta F.5 (ADDO_2)

for(i=0;i<24;i++)
{ PORTF = PORTF | B00010000;  //set ADSK_2 to high
  Count = Count << 1;
  PORTF = PORTF & B11101111;  //set ADSK_2 to low
  if((PINF & B00100000)==32)    //Leitura porta F.5 (ADDO_2)
  {Count++;}
}

PORTF = PORTF | B00010000;  //set ADSK_2 to high
Count = Count^0x800000;
PORTF = PORTF & B11101111;  //set ADSK_2 to low

//Reconfiguração inicial para próxima leitura
PORTF = PORTF | B00100000;  //set ADDO_2 to high

if(Count>8388608)
{Count = Count - 8388608;}      //complemento de 2
else
{Count = 0;}

return(Count);
}

//Recebe comunicacao com o medidor de vacuo ou com outros instrumentos
void serialEvent1()
{unsigned char buffer_serial=0;

while(Serial1.available())

```

```

{
buffer_serial = Serial1.read();

switch(sequencia_serial)
{
//Cabeçalho do protocolo de comunicação
case 0:
{ if(buffer_serial==170)
{sequencia_serial=1;}
break;}
case 1:
{ if(buffer_serial==85)
{sequencia_serial=2;}
else
{sequencia_serial=0;}
break;}
case 2:
{ if(buffer_serial==255)
{sequencia_serial=3;}
else
{sequencia_serial=0;}
break;}

//Dados úteis da serial
case 3:
{ pressao_mbar_1=buffer_serial;
sequencia_serial=4;
break;}
case 4:
{ pressao_mbar_2=buffer_serial;
sequencia_serial=5;

```

```
    break;}

case 5:
{ pressao_mbar_3=buffer_serial;
  sequencia_serial=6;
  break;}

case 6:
{ pressao_mbar_4=buffer_serial;
  sequencia_serial=7;
  break;}

//Validador
case 7:
{ validador=buffer_serial;
  if(validador!=129)
  {data_serial_ok=0;}
  else
  {data_serial_ok=1;
   recebu_serial_ant = TEMPO_ATIVO;}

  sequencia_serial=0;
  break;}

default:
{ data_serial_ok=0;
  sequencia_serial=0;
  break;}
}
}
}
```

ANEXO B

Código fonte Misturador/injetor de gases

```
//FIRMWARE DE MISTURADOR DE GASES CONTROLADO COM INDICADOR DE PRESSÃO FINAL E  
CONCENTRAÇÕES
```

```
//DATA PRIMEIRA VERSÃO
```

```
//DATA: 18/12/2019
```

```
#include <LiquidCrystal.h> //Biblioteca display lcd arduino
```

```
#include <TimerOne.h>
```

```
#include <AD770X.h>
```

```
#include <Wire.h>
```

```
#include <Adafruit_MCP4725.h>
```

```
#include <math.h>
```

```
void TIMER_CLOCK(void);
```

```
void SHOW_DATA(void);
```

```
void atualiza_tela(void);
```

```
void CALC_FLOW(void);
```

```
void CALC_PRESSURE(void);
```

```
void CALC_VOLUME(void);
```

```
void CALC_I_HEATER(void);
```

```
void CALC_TEMPERATURE(void);
```

```
void SHOW_SERIAL(void);
```

```
void BLANK_TP(void);
```

```
void serial_TX(void);
```

```
//Inicialização de tensão de referência AD (+/-2,5V (5V)) com offset de 2,5V e 0V
```

```
AD770X ad7705(2.5); //Removido R7 (resistor para ground) do módulo da Sunrom para modo bipolar no canal 1
```

```
//www.sunrom.com
```

```
//Inicialização de objeto DAC do MCP4725
```

```
Adafruit_MCP4725 dac; //Cria Objeto DAC
```

```
//DEFINIÇÕES DE PORTA PARA ARDUINO
```

```
//CONVERSOR AD AD7705
```

```
//INDICAÇÃO DE PINOS NA PRÓPRIA BIBLIOTECA
```

```
//DISPLAY
```

```
#define rs 2 //Constantes para display LCD
```

```
#define en 3
```

```
#define d4 4
```

```
#define d5 5
```

```
#define d6 6
```

```
#define d7 7
```

```
LiquidCrystal lcd(rs, en, d4, d5, d6, d7);
```

```
//CONTROLE
```

```
#define RESET_COUNTER A1 //RESET DE INTEGRAÇÃO PARA CÁLCULO DE VOLUME
```

```
#define MENOS 8
```

```
#define MAIS 9
```

```
//Definições de limites e valores fixos
```

```
#define MAX_VOLUME 9999 //mili litros
```

```
#define MIN_VOLUME 0
```

```
#define MAX_FLOW 9999 //mili litros por minuto
```

```
#define MIN_FLOW 0
```

```
#define MAX_PRESSURE 900 //kPa
```

```

#define MIN_PRESSURE 0

#define MAX_TEMPERATURE 100 //°C

#define MIN_TEMPERATURE 0

#define TIME 145000 //1000000 = 1seg ->ajustado para melhor desempenho

#define MAX_DAC 2310 //20mA //Valor máximo saída DAC é 2V, ou 20mA para fonte de corrente
(MÁXIMO DO DAC => 12BITS: 4095 (3.36V))

#define MIN_DAC 1100 //<10mA //Resolução de 8.1uA

//INICIALIZAÇÃO DE VARIÁVEIS

float PRESSURE = 0;

long PRESSURE_long = 0;

float TEMPERATURE=0;

long TEMPERATURE_long=0;

long FLOW = 0;

long VOLUME = 0;

long VOLUME_AD_ANT = 0;

long VCM = 0;

long TP1=0;

long TP2=0;

unsigned long TP2_BUFFER[15];

unsigned int nn_tp2=0;

unsigned long TP1_BUFFER[15];

unsigned int nn_tp1=0;

float lastTime = 0;

unsigned int select_function=0;

unsigned int DAC=0;

unsigned int DAC_ANT=0;

unsigned int GAS_SELECTED=0;

unsigned int measure_ok=0;

double temp_serial=0;

char temp_serial_1=0;

```

```

char temp_serial_2=0;
char temp_serial_3=0;
char temp_serial_4=0;
long temp_conv=0;
unsigned int time_to_send=0;

void setup()
{
  unsigned int nn=0;

  //Inicialização de portas
  pinMode(RESET_COUNTER,INPUT);
  pinMode(MENOS,INPUT);
  pinMode(MAIS,INPUT);
  pinMode(rs,OUTPUT);
  pinMode(en,OUTPUT);
  pinMode(d4,OUTPUT);
  pinMode(d5,OUTPUT);
  pinMode(d6,OUTPUT);
  pinMode(d7,OUTPUT);

  //Inicialização DAC MCP4725
  TWBR = 12;
  dac.begin(0x60);          //Endereço do DAC (ou 0x62)
  DAC = 2110;
  dac.setVoltage(2110, false); //1280=3V, 2110=5V, 2310=5.5V
  TWBR = 12;

  //Inicialização Display LCD
  lcd.begin(16, 2);
  lcd.leftToRight();      //Escrita texto da esquerda para direita

```

```

delay(200);

lcd.clear();

lcd.setCursor(0, 0);

lcd.print(" GAS MIXER ");

lcd.setCursor(0, 1);

lcd.print("INIT...");

Timer1.stop();

//Inicialização conversor AD: referência externa 2.5V

ad7705.reset();

delay(500);

ad7705.init(AD770X::CHN_AIN1      ,AD770X::CLK_DIV_1      ,AD770X::UNIPOLAR      ,AD770X::GAIN_16
,AD770X::UPDATE_RATE_60); //Fluxo: Canal 1

delay(500);

ad7705.init(AD770X::CHN_AIN2      ,AD770X::CLK_DIV_1      ,AD770X::UNIPOLAR      ,AD770X::GAIN_16
,AD770X::UPDATE_RATE_60); //Fluxo: Canal 2

delay(500);

atualiza_tela();

//Inicialização conversor AD: referência 5V

analogReference(DEFAULT);

BLANK_TP();

//Inicialização da Função Timer

Timer1.initialize(TIME);          // Inicializa o Timer1 e configura para um período de 0,25 segundos ou 4Hz

Timer1.attachInterrupt(TIMER_CLOCK); // Configura a função callback() como a função para ser chamada
a cada interrupção do Timer1

//Inicialização Serial

Serial.begin(57600, SERIAL_8N1);

```

```

}
void BLANK_TP(void)
{unsigned int nn=0;

  do{TP1_BUFFER[nn]=0;
    TP2_BUFFER[nn]=0;
    nn++;
  }while(nn<=14);

  nn_tp1=0;
  nn_tp2=0;
}

```

```

void atualiza_tela(void)
{//ATUALIZA TELA EXIBIÇÃO
  lcd.clear();
  lcd.setCursor(0, 0);
  lcd.print("      ");
  lcd.setCursor(0, 1);
  lcd.print("      ");
}

```

```

void loop()
{
  unsigned int val_select=1;
  unsigned int mais=1;
  unsigned int menos=1;
  double time_to_exit=0;

```

```

//ESPERA PRINCIPAL - LEITURA DE BOTÕES E ESPERA DE COMANDOS GERAIS

```

```

do{val_select = PINC & B00000010;    //Pino A1 arduino

    mais = PINB & B00000001;    //Pino A1 arduino
    menos = PINB & B00000010;    //Pino A1 arduino

    time_to_exit++;

    if(time_to_exit>5000)
    { //CALC_I_HEATER();
      time_to_exit=0;}

}while(val_select>0 & mais>0 & menos>0);

Timer1.stop();
delay(150);

//PARA USO EM CALIBRAÇÃO
if(mais==0 & DAC<MAX_DAC)
{
    DAC++;
    dac.setVoltage(DAC, false);
}
if(menos==0 & DAC>MIN_DAC)
{
    DAC--;
    dac.setVoltage(DAC, false);
}

//PARA USO OPERACIONAL
if(val_select==0)
{
    lcd.setCursor(0, 0);

```

```

lcd.print(" RESET AGAIN ");

lcd.setCursor(0, 1);

lcd.print(" TO SELECT GAS ");

delay(1000);

//ESPERA PARA SELEÇÃO DO GÁS
time_to_exit=0;
do{val_select = PINC & B00000010; //Pino A1 arduino
  time_to_exit++;
}while(val_select>0 & time_to_exit<100000);

if(val_select==0)
{
  time_to_exit=0;
  lcd.setCursor(0, 0);
  lcd.print(" SELECT GAS ");

  do{
    switch(GAS_SELECTED)
    {
      case 0:{
        lcd.setCursor(0, 1);
        lcd.print(" AIR ");
        GAS_SELECTED=0;
        time_to_exit=0;
        break;
      }
      case 1:{
        lcd.setCursor(0, 1);
        lcd.print(" OXYGEN ");

```

```

    GAS_SELECTED=1;

    time_to_exit=0;

    break;
}
case 2:{
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print(" NITROGEN ");
    GAS_SELECTED=2;
    time_to_exit=0;
    break;
}
case 3:{
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print(" ARGON ");
    GAS_SELECTED=3;
    time_to_exit=0;
    break;
}
default:{
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print(" AIR ");
    GAS_SELECTED=0;
    time_to_exit=0;
    break;
}
}

do{val_select = PINC & B00000010;    //Pino A1 arduino
    time_to_exit++;
}while(val_select>0 & time_to_exit<500000);

if(val_select==0)
{GAS_SELECTED++;}

```

```

        delay(500);

    }while(time_to_exit<500000);
}
delay(1000);

//Zera valor de fluxo, integral De volume e pressão
FLOW = 0;
TP1 = 0;
TP2 = 0;
PRESSURE = 0;
VOLUME = 0;
VOLUME_AD_ANT = 0;
VCM=0;

BLANK_TP();

lcd.setCursor(0, 0);
lcd.print("  RESET  ");
lcd.setCursor(0, 1);
lcd.print("      ");
delay(1000);
atualiza_tela();
}
Timer1.start();
}

void TIMER_CLOCK(void)
{
    CALC_PRESSURE();
    CALC_TEMPERATURE();
}

```

```

CALC_FLOW();

CALC_VOLUME();

SHOW_DATA();

SHOW_SERIAL();

if(time_to_send>=5) //Evio a cada 0.7s
{
serial_TX();
time_to_send=0;
}
time_to_send++;
}

void CALC_FLOW(void)
{//FLUXO: CONVERSÕES AD
unsigned int nn_temp=0;
double x_1=0;
double x_2=0;
double x_3=0;
double x_4=0;
double x_5=0;

//TERMOPILOTA 1
TP1 = ad7705.readADResult(AD770X::CHN_AIN2);//DESCARTADO. ERRO NA PRIMEIRA LEITURA
TP1 = ad7705.readADResult(AD770X::CHN_AIN2);

//TERMOPILOTA 2
TP2 = ad7705.readADResult(AD770X::CHN_AIN1);//DESCARTADO. ERRO NA PRIMEIRA LEITURA
TP2 = ad7705.readADResult(AD770X::CHN_AIN1);

//TP1
//CORREÇÃO TEMPERATURA AMBIENTE

```

```
TP1 = TP1 - 103.25*TEMPERATURE + 2042.5;
```

```
TP1_BUFFER[nn_tp1] = TP1;
```

```
if(nn_tp1>=14)
```

```
{nn_tp1=0;}
```

```
else
```

```
{nn_tp1++;}
```

```
nn_temp=0;
```

```
do{TP1 = TP1 + TP1_BUFFER[nn_temp];
```

```
    nn_temp++;
```

```
}while(nn_temp<=14);
```

```
TP1 = TP1/16;
```

```
//TP2
```

```
//CORREÇÃO TEMPERATURA AMBIENTE
```

```
TP2 = TP2 - 100.85*TEMPERATURE + 1995.5;
```

```
TP2_BUFFER[nn_tp2] = TP2;
```

```
if(nn_tp2>=14)
```

```
{nn_tp2=0;}
```

```
else
```

```
{nn_tp2++;}
```

```
nn_temp=0;
```

```
do{TP2 = TP2 + TP2_BUFFER[nn_temp];
```

```
    nn_temp++;
```

```
}while(nn_temp<=14);
```

```
TP2 = TP2/16;
```

```
//DIFERENCIAL
```

```

FLOW = TP2 - TP1;

//ABSOLUTO
VCM = TP2 + TP1;
}

void CALC_PRESSURE(void)
{//PRESSÃO: CONVERSÕES AD

// Calculo DA PRESSÃO (em mbar)
PRESSURE = 0.7656*analogRead(A0) - 31.03;
PRESSURE_long = PRESSURE*100;
measure_ok=1;
}

void CALC_TEMPERATURE(void)
{//PRESSÃO: CONVERSÕES AD

// Calculo DA TEMPERATURA (em °C)
TEMPERATURE = -29.59*log(analogRead(A2)) + 213.8;
TEMPERATURE_long = TEMPERATURE*100;
}

void CALC_VOLUME(void)
{//VOLUME: integral no tempo

float deltaTime = (millis() - lastTime)/60000.0;

lastTime = millis();

//Cálculo do Volume
//if(FLOW<0)
//{FLOW=0;}

```

```

    VOLUME = VOLUME_AD_ANT + FLOW*deltaTime;

    VOLUME_AD_ANT = VOLUME;
}

void CALC_I_HEATER(void)
{
    unsigned int REF = 0;
    float teste_vcm = 0;
    unsigned int teste_dac = 0;    //Função de correção: x*(TP2+TP1) - Iref

    //teste_vcm = REF - VCM;

    //teste_dac = 2110 - 0.012*teste_vcm;    //Função de correção: x*(TP2+TP1) - Iref

    //teste_dac = -1.829*PRESSURE + 2279;

    teste_dac = 0.01*PRESSURE*PRESSURE - 7.381*PRESSURE + 2724.5;

    //Verificação de limites
    if(teste_dac <= MIN_DAC)
    {teste_dac = MIN_DAC;}
    if(teste_dac >= MAX_DAC)
    {teste_dac = MAX_DAC;}

    if(teste_dac!=DAC_ANT)
    {
        DAC = teste_dac;
        dac.setVoltage(DAC, false);
        DAC_ANT = DAC;
    }
}

```

```

void SHOW_SERIAL(void)
{//ENVIO DE DADOS SERIAIS
char data[30];

//https://arduinoasics.blogspot.com/2019/05/sprintf-function.html
//http://www.farrellf.com/TelemetryViewer/
sprintf(data,"%d,%ld,%ld,%ld,%ld",DAC,TP1,TP2,PRESSURE_long,TEMPERATURE_long);
Serial.println(data);
}

```

```

void SHOW_DATA(void)
{//Exibe valores atualizados
long temp_print=0;

lcd.setCursor(7, 0);
lcd.print(DAC);

//*****TEMPERATURA EQUIP*****
//Verificação de limites
//if(TEMPERATURE <= MIN_TEMPERATURE)
//{TEMPERATURE = MIN_TEMPERATURE;}
//if(TEMPERATURE >= MAX_TEMPERATURE)
//{TEMPERATURE = MAX_TEMPERATURE;}

lcd.setCursor(13, 0);
temp_print = TEMPERATURE;
lcd.print(temp_print);
lcd.print((char)223);

//*****FLUXO DE GÁS*****

```

```

//Verificação de limites
//if(FLOW <= MIN_FLOW)
//{FLOW = MIN_FLOW;}
//if(FLOW >= MAX_FLOW)
//{FLOW = MAX_FLOW;}

lcd.setCursor(0, 0);
lcd.print(FLOW);          //ml/min

if(FLOW<10)
{lcd.print(" ");}
else{
if(FLOW<100)
{lcd.print(" ");}
else
{lcd.print(" ");}}

//*****VOLUME DE GÁS*****
//Verificação de limites
//if(VOLUME <= MIN_VOLUME)
//{VOLUME = MIN_VOLUME;}
//if(VOLUME >= MAX_VOLUME)
//{VOLUME = MAX_VOLUME;}

lcd.setCursor(0, 1);
lcd.print(VCM);          //ml

lcd.print("ml");

if(VCM<10)
{lcd.print(" ");}

```

```

else{

if(VCM<100)

{lcd.print(" ");}

else

{lcd.print(" ");}}

//*****PRESSÃO DE GÁS*****

//Verificação de limites

if(PRESSURE <= MIN_PRESSURE)

{PRESSURE = MIN_PRESSURE;}

if(PRESSURE >= MAX_PRESSURE)

{PRESSURE = MAX_PRESSURE;}

lcd.setCursor(7, 1);

lcd.print(PRESSURE);           //mbar

lcd.print("kPa");

if(PRESSURE<10)

{lcd.print(" ");}

else{

if(PRESSURE<100)

{lcd.print(" ");}}

}

void serial_TX(void)

{

//PROCOLO PARA COMUNICAÇÃO SERIAL: TRANSMISSÃO

//Envio de dados pela serial

temp_serial = PRESSURE*100000.0;           //aumento de casas decimais. considerar ponto flutuante.

Converte de kPa para mbar

```

```
temp_conv = temp_serial;
temp_serial_1 = temp_conv;
temp_conv = temp_serial/256;
temp_serial_2 = temp_conv;
temp_conv = temp_serial/65536;
temp_serial_3 = temp_conv;
temp_conv = temp_serial/16777216;
temp_serial_4 = temp_conv;

//Cabecalho: trigger de dados
Serial.write(170);
Serial.write(85);
Serial.write(255);
//DADOS
Serial.write(temp_serial_1);
Serial.write(temp_serial_2);
Serial.write(temp_serial_3);
Serial.write(temp_serial_4);
//Validador
Serial.write(129);
//FIM DE PROTOCOLO
}
```