Faculdade de Tecnologia de São Paulo curso superior de tecnologia em microeletrônica departamento de sistemas eletrônicos

ANÁLISE DO TEMPO DE VIDA DA FONTE DOPANTE DE FÓSFORO PARA LÂMINA DE SILÍCIO

JONATAS SILVA DOS SANTOS

São Paulo - SP 2022



JONATAS SILVA DOS SANTOS

ANÁLISE DO TEMPO DE VIDA DA FONTE DOPANTE DE FÓSFORO PARA LÂMINA DE SILÍCIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a conclusão do curso Superior de Tecnologia em Microeletrônica da Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

Orientador: Prof. Me. Carlos Takeo Akamine

Coorientador: Prof. Dr. Luis da Silva Zambom

Dedico este trabalho aos meus pais, amigos e professores.

"Por que para Deus nada é impossível." – Lucas 1:37

Agradecimentos

A Deus que me capacitou e ajudou a chegar até a este momento.

Ao meu pai Antônio Evangelista dos Santos e à minha mãe Djanira Luzia da Silva Santos, pelo incentivo, conselhos, paciência, imensa ajuda e apoio recebido.

À minha irmã Debora Silva dos Santos e a meu irmão Matheus Antônio Silva dos Santos, pelas opiniões divergentes, diferentes pontos de vista e ajuda elaborando meus textos.

Ao Prof. Me. Carlos Takeo Akamine, pela orientação e ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis da Silva Zambom, pela co-orientação e ajuda na parte experimental deste trabalho.

Ao Filipe de Oliveira Pereira Delboni, pelo auxílio em relação a este trabalho.

Aos professores da FATEC-SP do curso de Microeletrônica pelo conhecimento e vivencias transmitidos.

Aos colegas do curso de Microeletrônica e do LPD, pelo companheirismo e apoio recebido.

A todos, muito obrigado.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 2.1 – Estimador Kaplan-Meier função de confiabilidade | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Figura 2.2 – Forma típica dos parâmetros da distribuição Weibull | | | | | | | | | |
| Figura 2.3 – Forma típica dos parâmetros do modelo exponencial | | | | | | | | | |
| Figura 2.4 – Forma típica da distribuição lognormal | | | | | | | | | |
| Figura 2.5 – Temperatura x Tempo de Vida | | | | | | | | | |
| Figura 3.1 – Modelo do viscosímetro usado | | | | | | | | | |
| Figura 3.2 – Foto das amostras dentro dos recipientes utilizados para armazenamento | | | | | | | | | |
| Figura 4.1 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para as soluções S1 e S2 | | | | | | | | | |
| Figura 4.2 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para solução em temperatura de 8°C | | | | | | | | | |
| Figura 4.3 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para solução em temperatura de 17,2°C | | | | | | | | | |
| Figura 4.4 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para solução em temperatura de 35°C | | | | | | | | | |
| Figura 4.5 - Funções da distribuição lognormal para solução nas temperaturas de 8°C, 17,2°C e 35°C agrupadas | | | | | | | | | |
| Figura 4.6 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para as temperaturas simuladas | | | | | | | | | |
| Figura 4.7 - Gráfico ampliado da função Hazard ou taxa de falha das temperaturas simuladas | | | | | | | | | |

RESUMO

O presente trabalho utiliza de técnicas de confiabilidade para analisar a solução spin-on glass, tipo n, produzida no Laboratório de Processos e Dispositivos da FATEC-SP com aplicabilidade à dopagem de fósforo em lâminas de silício, elemento essencial na produção de componentes eletrônicos. A solução dopante foi analisada em um período de 32 dias, onde foi obtido as medidas de viscosidade que é o fator que determina a degradação desta solução e a durabilidade das amostras contendo esta solução. A temperatura foi considerada a variável de estresse no emprego de teste de vida acelerado na solução mencionada e para a obtenção do fator de aceleração do tempo de vida da solução dopante foi utilizado o modelo de aceleração de Arrhenius. O fator de aceleração considerando a temperatura experimentada de 35°C como condição de estresse e a temperatura ambiente como condição normal de resultou em 16,5 (adimensional). Aplicando o modelo já mencionado de Arrhenius juntamente com uma regressão linear foi obtido a energia de ativação da solução. E por fim utilizando da energia de ativação obtida e aplicando o modelo de distribuição lognormal foi possível estimar o tempo de vida em outras temperaturas de operação.

Palavras Chaves: Confiabilidade, tempo de vida, testes acelerados, degradação, durabilidade.

ABSTRACT

The present work uses reliability techniques to analyze the spin-on glass solution, type n, produced at the Laboratory of Processes and Devices of FATEC-SP with applicability to phosphorus doping in silicon wafers, an essential element in the production of electronic components. The dopant solution was analyzed over a period of 32 days, where the viscosity measurements were obtained, which is the factor that determines the degradation of this solution and the durability of the samples containing this solution. The temperature was considered the stress variable in the use of the accelerated life test in the mentioned solution and to obtain the acceleration factor of the dopant solution lifetime, the Arrhenius acceleration model was used. The acceleration factor considering the experienced temperature of 35°C as a stress condition and the ambient temperature as a normal condition resulted in 16.5 (dimensionless). Applying the Arrhenius model together with a linear regression, the activation energy of the solution was obtained. Finally, using the activation energy obtained and applying the lognormal distribution model, it was possible to estimate the lifetime at other operating temperatures.

Keywords: Reliability, lifetime, accelerated tests, degradation, durability.

SUMÁRIO

| LI | STA DE FIGURAS9 |
|----|--|
| 1. | INTRODUÇÃO 12 |
| | 1.1. OBJETIVO |
| | 1.2. METODOLOGIA DE PESQUISA 14 |
| 2. | REFERENCIAL TEÓRICO 15 |
| | 2.1. DEFINIÇÃO DE CONFIABILIDADE 15 |
| | 2.2. FALHA |
| | 2.3. CONFIABILIDADE |
| | 2.3.1. MTTF – TEMPO MÉDIO ATÉ A FALHA 16 |
| | 2.3.2. FUNÇÃO DE RISCO 17 |
| | 2.4. MODELOS DE CONFIABILIDADE 17 |
| | 2.4.1. MODELO NÃO PARAMÉTRICO 17 |
| | 2.4.2. MODELO PARAMÉTRICO DE CONFIABILIDADE 18 |
| | 2.4.2.1. DISTRIBUIÇÃO WEIBULL |
| | 2.4.2.2. DISTRIBUIÇÃO EXPONENCIAL |
| | 2.4.2.3. DISTRIBUIÇÃO LOGNORMAL |
| | 2.5. TESTE DE VIDA ACELERADO |

| | 2.5.1. MODELO ARRHENIUS | 22 | | | | |
|----|---|--------|--|--|--|--|
| | 2.5.2. FATOR DE ACELERAÇÃO E MODELOS DE CONFIABILIDADE | 24 | | | | |
| | 2.6. PYTHON | 24 | | | | |
| 3. | PARTE EXPERIMENTAL | 26 | | | | |
| | 3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO | 27 | | | | |
| | 3.2. RECIPIENTES DE ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS | 28 | | | | |
| 4. | RESULTADOS | 29 | | | | |
| | 4.1. RESULTADO DO TRABALHO DE RAGAZZI E SILVA | . 29 | | | | |
| | 4.2. ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO MODELO DE ARRHENIUS | 30 | | | | |
| | 4.3. FATOR DE ACELERAÇÂO | 31 | | | | |
| | 4.4. CONFIABILIDADE | 31 | | | | |
| | 4.5. PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA DA SOLUÇÃO EM OUTRAS TEMPERATURAS | 33 | | | | |
| 5. | CONCLUSÃO | . 36 | | | | |
| | 5.1. TRABALHOS FUTUROS | 36 | | | | |
| 6. | REFERENCIAS | . 37 | | | | |
| AF | ÊNDICE A: Quadro das medidas de viscosidade | 38 | | | | |
| AF | APÊNCICE B: Códigos utilizados no Python | | | | | |

1. INTRODUÇÃO

Componentes eletrônicos estão presentes na maioria dos equipamentos que são produzidos hoje em dia, aparelhos de comunicação, eletrodomésticos e até automóveis, nem que seja um visor, possuem componentes eletrônicos, seja para armazenamento de informação, as memórias, função lógica ou outros. E esses componentes se encontram em escala centimétricas ou até escalas menores possuem um chip que tem como material base o silício.

A lâmina de silício passa por diversas etapas de processos na indústria de semicondutores até à fabricação de chips e posteriormente serem encapsulados, pois é dessa forma que são encontrados os componentes eletrônicos tanto para compra individualmente como contidos em placas de circuitos integrados.

Uma importante etapa de processo na fabricação do chip de silício é a dopagem. Nessa etapa, as propriedades elétricas dos materiais semicondutores são alteradas por meio da introdução controlada de impurezas no material semicondutor para formação de ligações químicas covalentes entre o silício e o elemento químico dopante.

A dopagem pode fornecer cargas elétricas negativas, introduzindo-se impurezas doadoras de elétrons, como o fósforo e o arsênio que possuem 5 elétrons de valência. Quando as impurezas desse tipo são introduzidas no semicondutor, o semicondutor apresenta excesso de elétrons quando comparado ao silício sem impurezas, pois o silício possui quatro elétrons de valência, o que contribui para o aumento da condução elétrica.

Por outro lado, a dopagem também pode fornecer cargas elétricas positivas, introduzindo-se impurezas aceitadoras de elétrons, como o boro e o alumínio, que possuem 3 elétrons de valência. Quando as impurezas desse tipo são introduzidas no semicondutor, o semicondutor fica com falta de elétrons (nesta situação, tem-se excesso de lacunas) quando comparado ao silício sem impurezas, aumentando, também, a condução elétrica.

A dopagem do semicondutor pode ser feita de duas formas: a) **difusão térmica**, que se baseia no movimento espontâneo das partículas de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração, que, no caso de materiais sólidos, ocorre em altas temperaturas e b) **implantação iônica**, em que os íons de elementos dopantes são acelerados e colidem com o substrato a ser dopado, penetrando no semicondutor, deslocando os átomos de silício de suas posições por meio de colisões mecânicas sucessivas.

Uma das fontes dopantes utilizada na difusão térmica, é o *Spin-on Glass* (SOG), um composto químico líquido à base de silicatos. Esta fonte dopante líquida é sintetizada a partir de um processo químico chamado sol-gel. Por intermédio do processo SOG se produz um filme fino, com cerca de 1 micrometro de espessura, de óxido de silício dopado sobre lâminas de silício. Este filme de óxido de silício dopado fornece as impurezas para o silício quando ocorre aquecimento acima de 800°C [1].

Não foi encontrado informações suficientes sobre a durabilidade desta solução, por este motivo o presente trabalho efetua este estudo utilizando estresse de temperatura sob a solução, aplicando análise de confiabilidade que pode ser compreendida como um conjunto de técnicas e métodos estatísticos no estudo de variáveis em função do tempo até a ocorrência de um determinado evento de interesse descrito como falha. A falha é o término da funcionalidade produto analisado.

A confiabilidade é utilizada em várias áreas do conhecimento. Na área médica, pode ser usada para caracterizar o tempo até a cura de uma doença e, na área da engenharia permite determinar, de forma probabilística, o tempo de duração e seu risco de falha.

O presente trabalho estuda a evolução da solução SOG ao longo do tempo e em função da temperatura, utilizada para difusão de impurezas em lâminas de silício em processos de microeletrônica.

1.1 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a relação entre a durabilidade da solução SOG em função da temperatura. Serão produzidas as soluções químicas no Laboratório de Processos e Dispositivos (LPD), utilizando como componentes: TEOS (tetraetilortosilicato), ácido fosfórico (85% em massa), álcool isopropílico, acetona e água destilada.

Para efetuar a análise de confiabilidade, serão usadas medidas de viscosidade para detectar a falha da solução. As soluções são submetidas a temperaturas distintas, de forma a diminuir o seu tempo de vida e, com isso, desenvolver um modelo que relacione o tempo de vida e a temperatura, além de obter os parâmetros dos modelos de confiabilidade em várias temperaturas.

1.2 METODOLOGIA DE PESQUISA

O trabalho é experimental e utiliza métodos estatísticos aplicados na área de confiabilidade para a solução dopante de SOG.

A solução é considerada como inadequada quando a mesma torna-se altamente viscosa e, nessa condição, impossibilita seu uso no *spinner* para o processo de dopagem da lâmina de silício.

Os dados experimentais são analisados no pacote computacional Python e suas bibliotecas (ferramentas computacionais auxiliares conhecidas como "pacotes") que estão disponíveis gratuitamente para a análise de confiabilidade como a curva de Kaplan Meier e a obtenção dos parâmetros dos modelos de confiabilidade e seus riscos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo aborda a definição de confiabilidade, a definição de falha, os modelos de confiabilidade, paramétricos e não paramétricos, os modelos de testes de vida acelerados, também aborda o parâmetro que demostra o estresse na solução analisada.

2.1 DEFINIÇÃO DE CONFIABILIDADE

A confiabilidade é uma das áreas da estatística que visa o estudo de estimativas de probabilidade de um componente ou de um aparelho falhar. O tempo é a variável aleatória utilizada no estudo da confiabilidade e é calculado a partir de um ponto de partida até o tempo de falha e neste tipo de estudo, é comum a ocorrência de dados com censura, isto é, a observação parcial do tempo de falha.

Em seu sentido mais amplo, confiabilidade está associada à operação bemsucedida de um produto ou sistema, na ausência de quebras ou falhas. Em análises de engenharia, todavia, é necessária uma definição quantitativa de confiabilidade, em termos de probabilidade. Tal definição, foi proposta por Leemis (1995): a confiabilidade de um item corresponde à sua probabilidade de desempenhar adequadamente o seu propósito especificado, por um determinado período de tempo e sob condições ambientais predeterminadas [2].

Outra definição de acordo com a NBR-5462, é que confiabilidade é a capacidade de um item desempenhar uma função requerida sob condições especificas, durante um dado intervalo de tempo.

2.2 FALHA

Na confiabilidade, a falha é referenciada como a probabilidade do nãofuncionamento do processo, do desgaste do produto ou degradação da solução.

Pelo dicionário em qualidade, temos que falha pode ser definida como:

- Estado anormal de um item, material, produto, serviço ou sistema que seja uma ameaça a sua operação.
- Condição adversa que ocasiona que um componente, equipamento ou sistema não cumpra com o planejado [3].

2.3 CONFIABILIDADE

A definição estatística de confiabilidade, representada por R(t), está associada à variável aleatória T como tempo até a falha e, sendo t um estado dessa variável e f(t) a função densidade de probabilidade. A confiabilidade R(t) corresponde à não falha até o instante t é descrita na equação 2.1.

$$R(t) = P(T \ge t) = \int_{t}^{\infty} f(t)dt \qquad (2.1)$$

O complementar à confiabilidade é a probabilidade acumulada de falha até o instante t e é dada pela equação 2.2.

$$F(T < t) = 1 - R(t)$$
 (2.2)

Os indicadores de confiabilidade mais utilizados para o acompanhamento da falha nas indústrias são: MTBF - tempo médio entre falhas, MTTR - tempo médio de reparo, MTTF - tempo médio até a falha [4].

2.3.1 MTTF – TEMPO MÉDIO ATÉ A FALHA

O tempo médio até à falha é o tempo médio decorrido entre as falhas não reparáveis de um produto. O MTTF mede a confiabilidade de sistemas não reparáveis e indica a extensão média do tempo que o sistema deve funcionar antes de falhar completamente.

O tempo médio até à falha do produto é dado pela equação 2.3.

$$MTTF = E(T) = \int_0^\infty tf(t)dt$$
(2.3)

ou seja, trata-se do valor esperado da variável T [4].

2.3.2 FUNÇÃO DE RISCO

Para um determinado intervalo de tempo [t, t+h] para t > 0 e h > 0, a taxa de falha corresponde à probabilidade de falha neste intervalo dividido pelo intervalo de tempo, considerando que tenha sobrevivido até o instante *t*.

A função *hazard*, h(t) descreve a taxa de falha instantânea quando h tende à zero (h \rightarrow 0) e é definida pela equação 2.4.

$$h(t) = \lim_{h \to 0} \frac{P(t \le T < t + h \mid T > t)}{P(T > t). \ h} = \frac{f(t)}{R(t)}$$
(2.4)

Esta função pode ser interpretada como a variação marginal da probabilidade de falha dado que sobreviveu até *t*.

A função de risco acumulado, H(t) descreve a taxa de falha acumulada e é muito importante na análise gráfica do risco. A função de risco acumulado é descrita na equação 2.5 [4].

$$H(t) = \int_{0}^{t} h(u)du \tag{2.5}$$

2.4 MODELOS DE CONFIABILIDADE

Nesta técnica busca-se um modelo estatístico que descreva a confiabilidade dos itens a partir de dados experimentais. Existem dois tipos de modelos tradicionalmente aplicados que são o modelo não paramétrico (Kaplan Meier) e os modelos paramétricos (Weibull, Exponencial e Lognormal) [4].

2.4.1 MODELO NÃO PARAMÉTRICO

O modelo de confiabilidade não-paramétrico mais utilizado em aplicações foi formulado por Kaplan e Meier em 1958, o qual permite o seu uso na presença de dados censurados. A função de confiabilidade de Kaplan Meier, é expressa pela equação 2.6.

$$R(t_i) = \prod_{t_i \le t} \left(1 - \frac{d_i}{n_i} \right)$$
(2.6)

onde n_i é o número de produtos em funcionamento antes do tempo t_i (tempo de falha do item *i*) e d_i é o número de itens que falharam no tempo t_i .

O gráfico de confiabilidade de Kaplan Meier é caracterizado como uma função escada com degraus nos tempos observados de falha. Como pode ser observado na Figura 2.1 um degrau representa a ocorrência do evento e o tamanho do degrau é proporcional ao número de eventos ocorridos. O símbolo de "+" representa o tempo de censura de uma observação [5].



Figura 2.1 – Estimador Kaplan-Meier função de confiabilidade.

Fonte: Colosimo E.A, Giolo S.R., 2006.

2.4.2 MODELO PARAMÉTRICO DE CONFIABILIDADE

Os modelos paramétricos são ferramentas estatísticas usadas para fatores populacionais. Os modelos paramétricos são uma família de distribuições de probabilidade que possuem um número finito de parâmetros.

2.4.2.1 DISTRIBUIÇÃO WEIBULL

A distribuição de Weibull apresenta uma grande variedade de formas, porém todas com a característica básica de apresentarem função de taxa de falha monótona, isto significa ela ser crescente, decrescente ou constante. De maneira geral, a distribuição Weibull aplica-se mesmo quando a quantidade de dados disponível é baixa para determinar o tempo de vida médio e da taxa de falhas em função do tempo.

A distribuição Weibull é caracterizada por dois parâmetros positivos, $\alpha \in \delta$. O parâmetro δ (adimensional) determina a forma da curva da função densidade de probabilidade. Já o parâmetro α (alfa) é o parâmetro de escala e está na mesma escala e unidade dos dados. Sua função densidade de probabilidade é escrita como na equação 2.7.

$$f(t,\alpha,\delta) = \frac{\delta}{\alpha} \left(\frac{t}{\alpha}\right)^{\delta-1} e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^{\delta}}$$
(2.7)

a confiabilidade R(t) é dada pela equação 2.8.

$$R(t) = e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^{\delta}}$$
(2.8)

e a função de risco h(t) pela equação 2.9.

$$h(t) = \frac{f(t)}{R(t)} = \frac{\delta}{\alpha} \left(\frac{t}{\alpha}\right)^{\delta - 1}$$
(2.9)

A Figura 2.2 mostra a função densidade de probabilidade e suas várias formas de acordo com os parâmetros α e δ [5].

Figura 2.2 – Forma típica dos parâmetros da distribuição Weibull.



Fonte: Colosimo E.A, Giolo S.R., 2006.

2.4.2.2 DISTRIBUIÇÃO EXPONENCIAL

A distribuição exponencial é um modelo probabilístico simples e apresenta um único parâmetro e é o único que se caracteriza por ter uma função de taxa de falha (ou de risco) constante. A função densidade de probabilidade é dada pela equação 2.10.

$$f(t) = \frac{1}{\alpha} e^{-\frac{t}{\alpha}} \quad para t \ge 0$$
(2.10)

onde $\alpha \ge 0$ e corresponde ao tempo médio de vida e tem a mesma unidade do tempo de falha *t*. A confiabilidade R(t) é dada pela equação 2.11.

$$R(t) = e^{-\frac{t}{\alpha}} \tag{2.11}$$

e a função de risco h(t), pela equação 2.12.

$$h(t) = \frac{1}{\alpha} \tag{2.12}$$

Os gráficos da função densidade de probabilidade f(t), confiabilidade R(t) e o risco h(t) estão ilustrados na Figura 2.3.



Figura 2.3 – Forma típica dos parâmetros do modelo exponencial.

Fonte: Colosimo E.A, Giolo S.R., 2006.

Se no modelo de Weibull o parâmetro de forma (δ) é igual a 1, a distribuição Weibull se torna a distribuição Exponencial [5].

2.4.2.3 DISTRIBUIÇÃO LOGNORMAL

A distribuição lognormal é especificada por dois parâmetros: $\mu e \sigma$. A Figura 2.4 demostra as curvas da função de densidade de probabilidade da distribuição lognormal para um mesmo valor de μ e diferentes σ , como mostrado na legenda da figura.



Figura 2.4 - Distribuição lognormal



A Figura 2.4 foi criada utilizando a linguagem Python, e o código utilizado está disponível no Apêndice B.1.

A função da equação lognormal é dada pela equação 2.13.

$$f(t) = \frac{1}{\sigma t \sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln t - \mu}{\sigma}\right)^2\right]$$
(2.13)

a confiabilidade R(t) é dada pela equação 2.14.

$$R(t) = F\left(-\frac{\ln t - \mu}{\sigma}\right)$$
(2.14)

onde F é a probabilidade acumulada da normal padrão. E a função de risco h(t) da distribuição lognormal é dada pela equação 2.15. [5]

$$h(t) = \frac{f(t)}{R(t)} \tag{2.15}$$

2.5 TESTE DE VIDA ACELERADO

Para o estudo da durabilidade, é comum encontrar itens com tempo de vida muito longo que inviabilizam os testes de vida no campo. Nessas situações é necessário que seja realizado ensaios experimentais com condições mais severas ou sob condição de estresse.

O intuito deste procedimento é obter dados de tempo de vida num curto espaço de tempo para posteriormente projetar o tempo de vida em outras condições de operação menos severas como na condição normal de uso.

A carga de estresse pode ser interpretada como uma variável de estresse, e as variáveis comuns para este estudo são a temperatura, pressão, tensão, carga e vibração. Para cada tipo de mecanismo de falha há uma ou mais variáveis de estresse adequado. No caso da corrosão de metais, a variável é a umidade; no caso de alguns alimentos é o pH e alguns problemas específicos teriam duas variáveis de estresse como o problema de eletromigração em processos de fabricação de componentes microeletrônicos. Neste caso, a temperatura e a corrente são as variáveis de estresse.

A medida que indica o nível de aceleração do tempo vida é o fator de aceleração (*Ac*) que considera uma estimativa da vida útil do produto, relacionando o tempo de vida esperada em condições normais de uso (não acelerada), e sob condições de estresse (acelerada), descrito na equação 2.16.

$$A_c = \frac{tempo \ de \ vida \ na \ condição \ normal \ de \ uso}{tempo \ de \ vida \ na \ condição \ sob \ estresse}$$
(2.16)

Para relacionar o fator de aceleração com os modelos de confiabilidade descritos em nas equações 2.7, 2.10 e 2.13 alguns ajustes nos parâmetros devem ser realizados [4].

2.5.1 MODELO ARRHENIUS

No estudo de cinética química, a lei de Arrhenius descreve a taxa de reação química em função da temperatura. A equação é dada por (2.17).

$$r = Ae^{-\frac{Ea}{kT}} \tag{2.17}$$

onde *r* é a taxa de reação, *A* é a constante não-térmica característica da reação, *Ea* é a energia de ativação (eV/K), *k* é a constante de Boltzmann (8,623 x $10^{-5} eV/K$) e *T* é a temperatura da reação em graus Kelvin.

Rearranjando a expressão 2.17, através da inversão da taxa de reação tem-se a equação 2.18. O termo L corresponde ao tempo e T à temperatura (em Kelvin). Esta expressão é usada para o teste acelerado quando a variável de estresse é a temperatura.

$$L = Ae^{\frac{Ea}{kT}}$$
(2.18)

onde *L* também pode ser um percentil de interesse da distribuição dos tempos até falha.

A curva do tempo de vida em função do nível de estresse é decrescente e conforme aumenta o nível de estresse a dispersão dos resultados tende a ficar menor conforme mostra a Figura 2.5.



Figura 2.5 – Temperatura x Tempo de Vida.

Fonte: Elaboração própria.

A equação 2.18 pode ser linearizada aplicando uma transformação logarítmica gerando a equação 2.19. Esse procedimento é utilizado para estimar a energia de ativação através de dados experimentais. Os experimentos devem ser feitos em várias temperaturas e obter o tempo de vida em cada temperatura.

$$\ln L = \ln A + \left(\frac{Ea}{k}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.19}$$

O método utilizado para estimar a energia de ativação é através da técnica estatística de regressão, usando os dados de tempo de vida para várias temperaturas de operação. O fator de aceleração pelo modelo de Arrhenius é dado pela equação 2.20.

$$A_{c} = \frac{tempo \ de \ vida \ na \ condição \ normal \ de \ uso}{tempo \ de \ vida \ na \ condição \ sob \ estresse} = e^{\frac{Ea}{k} \left(\frac{1}{T_{0}} - \frac{1}{T_{s}}\right)}$$
(2.20)

onde: T_0 é a temperatura (em Kelvin) na condição normal de uso;

Ts é a temperatura (em Kelvin) na condição de estresse [4].

2.5.2 FATOR DE ACELERAÇÃO E MODELOS DE CONFIABILIDADE

Os modelos da distribuição Weibull e Lognormal dados pelas equações 2.7 e 2.13 precisam de ajustes nos parâmetros com fator de aceleração (Ac).

Para o modelo Weibull, o ajuste nos parâmetros α e δ do modelo da equação 2.7 deve ser efetuada mantendo o parâmetro de forma ($\delta = \delta_o$) e mudando o parâmetro de escala por $\alpha = A_c$. α_o . Sendo δ_o e α_o , os parâmetros numa condição conhecida.

Para o modelo Lognormal é necessário ajustar os parâmetros $\sigma e \mu$ da função de densidade de probabilidade da equação 2.13. O primeiro parâmetro se mantém igual à uma condição conhecida ($\sigma = \sigma_o$) mas, o segundo parâmetro é dado pela equação 2.22 [4].

$$\mu = \mu_o + \ln A_c \tag{2.22}$$

2.6 PYTHON

Python é uma linguagem de propósito geral de alto nível, multiparadigma, suporta o paradigma orientado a objetos, imperativo, funcional e procedural. Possui tipagem dinâmica e uma de suas principais características é permitir a fácil leitura do código e exigir poucas linhas de código se comparado ao mesmo programa em outras linguagens. Devido às suas características, ela é utilizada, principalmente, para processamento de textos, dados científicos e criação de imagens geradas por computador para páginas dinâmicas para a web [6].

O Python é excelente para a aplicação dos modelos de confiabilidade, para se fazer análises estatísticas e obtenção de gráficos e outros tipos informação, utilização as diversas bibliotecas que a linguagem suporta.

3. PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho tem caráter experimental e quantitativo e os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos e Dispositivos (LPD) da FATEC-SP e os dados obtidos avaliados no programa Python na plataforma Anaconda (plataforma que distribui o R e Python pela internet) e suas bibliotecas pré-estabelecidas.

Foram preparadas nove amostras para serem observadas em três níveis de temperatura: 8°C, 17°C e 35°C e, em cada temperatura, foram observadas três amostras. E as medidas de viscosidade de cada amostra foram efetuadas dia a dia em um período de 32 dias, tendo como indicador da degradação da solução a medida de 2,30 mPa/s, porque a partir desta medida a viscosidade na solução SOG aumenta exponencialmente. As medidas de viscosidade obtidas utilizando o equipamento de medição de viscosidade apresentado na Figura 3.1 constam no Apêndice A.





Fonte: https://www.quimis.com.br/produtos/detalhes/viscosimetro-rotativo-microprocessado [7].

A viscosidade da solução dopante é um fator essencial para o seu espalhamento sobre a lâmina de silício e determina a efetividade da dopagem na lâmina. Para medi-la foi utilizado um viscosímetro, modelo Q860M, com um *spindle* (um eixo cilíndrico rotacional que origina força de atrito, em uma determinada velocidade de rotação, entre as "camadas" que compõe o material). As diferenças entre os *spindles* estão na massa e diâmetro do cilindro.

A rotação do *spindle* foi mantida constante em 100 *rpm*. E a capacidade de medição de cada um dos *spindles* consta na Tabela 3.1.

| Numeração | Intervalo de medição (mPa/s) | | | | |
|-----------|------------------------------|--|--|--|--|
| Tamanho 0 | Até 6 | | | | |
| Tamanho 1 | 6,01 até 60 | | | | |
| Tamanho 2 | 60,01 até 300,3 | | | | |
| Tamanho 3 | 300,31 até 1201,2 | | | | |
| Tamanho 4 | 1201,21 até 6006 | | | | |

Tabela 3.1 – Informações referentes aos *spindles*.

Das amostras sob regime de temperatura de 8°C, a amostra denominada amostra 1 tinha um orifício na tampa, enquanto as demais estavam completamente vedadas, possibilitando com isso a observação de como o solvente da solução se mantinha no recipiente da amostra.

As amostras foram nomeadas de acordo com a sua preparação e a partir desta nomeação foram destinadas a um armazenamento nas temperaturas escolhidas para análise, sendo as amostras 1, 2 e 3 levadas para a geladeira de forma a serem armazenadas a uma temperatura de 8°C, as amostras 4, 5 e 6 armazenadas em um armário expostas a temperatura ambiente e as amostras 7, 8 e 9 foram levadas a uma estufa programada para se manter em uma temperatura de 35°C.

3.1 PREPARO DA SOLUÇÃO

A composição química da solução produzida que foi utilizada em cada amostra testada está na Tabela 3.1.

| Tabela 3.1 - Composição da solução dopante produzida no LPD. | | | | | | |
|---|-----------------|--|--|--|--|--|
| Componentes | Quantidade (mL) | | | | | |
| Álcool isopropílico | 23,5 | | | | | |
| TEOS (Tetraetilortosilicato) | 10,0 | | | | | |
| H ₃ PO ₄ | 1,0 | | | | | |
| H ₂ O destilada | 3,0 | | | | | |
| Acetona | 10,0 | | | | | |

Tabela 3.1 - Composição da solução dopante produzida no LPD.

Para produzir a solução foram adicionados em um béquer o álcool isopropílico, o TEOS, o ácido fosfórico e a água destilada, com suas respectivas quantidades, foram levadas ao prato quente por 10 minutos a 75 °C, com agitação mecânica.

Após 5 minutos da solução no prato quente, foi percebido que parte do álcool isopropílico tinha evaporado, diminuindo o volume da solução, então foi adicionado mais 10 *mL* de álcool isopropílico.

Ao término dos 10 minutos no prato quente, a solução foi retirada e foi adicionado o volume de acetona para aumentar a durabilidade da solução.

3.2 RECIPIENTES DE ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS

A Figura 3.2 mostra uma foto das amostras que degradaram em seus respectivos recipientes. A amostra 3 não consta na figura devido a amostra não ter degradado durante o registro.

Figura 3.2 – Foto das amostras dentro dos recipientes utilizados para armazenamento, (a) recipiente de vidro utilizado para armazenar as amostras na geladeira, (b) recipiente de vidro utilizado para armazenar as amostras na estufa e (c) recipiente de polímero utilizado para armazenar as amostras em temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

4. RESULTADOS

Os tempos de vida observados nas nove amostras estão descritos na Tabela 4.1. As amostras 1, 3 e 6 foram censuradas.

| | Duraça | io uus t | unosu as. | • | | | | | |
|-----------------|--------|----------|-----------|----|----|-----|---|---|---|
| Amostra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Tempo (Dias) | 14+ | 74 | 90+ | 16 | 17 | 50+ | 1 | 1 | 1 |

Tabela 4.1 – Duração das amostras.

A censura ocorre quando o fator que influenciou o acontecimento de um determinado evento, foge dos fatores que se tem interesse em realizar a análise, como n amostra 1, que teve durabilidade de 14 dias à temperatura de 8°C e foi considerada censurada devido à tampa do recipiente estar vazada e permitir a evaporação. A censura ocorreu na amostra 3 por motivo diferente, a amostra 3 até a finalização deste trabalho não falhou impossibilitando a obtenção do tempo de vida desta amostra. E a amostra 6 foi censurada devido à sua alta durabilidade e a não ocorrência de falha com tempo próximo as demais amostras expostas a temperatura ambiente.

As amostras 4 e 5 tiveram resultados de degradação semelhantes ao desenvolvidos por RAGAZZI e SILVA (2022) e as amostras 7, 8 e 9 falharam no primeiro dia [8].

4.1 RESULTADO DO TRABALHO DE RAGAZZI E SILVA (2022)

No trabalho realizado por RAGAZZI e SILVA (2022), duas soluções (S1 e S2) com composições distintas foram estudadas e o tempo de vida de S1 foi de 9,7 dias e de S2 16,6 dias. A solução S2 tem a mesma composição dos experimentos realizados no presente trabalho.

O modelo de confiabilidade que melhor se ajustou foi a distribuição lognormal e os parâmetros obtidos nas soluções S1 e S2 foram:

- S1: $\mu_1 = 2,21 \text{ e } \sigma_1 = 0,08;$
- S2: $\mu_2 = 2,81 \text{ e } \sigma_2 = 0,05.$

A função de densidade de probabilidade f(t), de confiabilidade R(t) e de taxa de falha h(t) são demostradas graficamente na Figura 4.1 com código disponível no Apêndice B.3, as curvas solidas representam a solução S1 e as curvas tracejadas a solução S2. A curva do risco acumulado H(t) indica que a solução S1 tem durabilidade até 9 dias e a solução S2 até 15 dias [8].

Figura 4.1 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para as soluções S1 e S2.



Fonte: Elaboração própria.

4.2 ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO MODELO DE ARRHENIUS

Utilizando a equação linearizada do modelo de aceleração de Arrhenius, demostrada na equação 4.1, que tem um formato Y = a + bX podemos escrever que:

$$\ln L = \ln A + \left(\frac{Ea}{k}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \tag{4.1}$$

onde $a = \ln A$ e b = Ea/k e aplicando uma regressão linear simples dos dados de tempos até à falha obtidos através dos experimentos, foram adquiridos os coeficientes da equação, que resultou em a = -44,94444 e b = 13850,48306. E por meio desses resultados foi obtida a energia de ativação da solução, que se deu em $Ea = 1,19432 \ eV/K$. A obtenção desses parâmetros foi realizada utilizando o Python e o código está disponível no Apêndice B.2.

4.3 FATOR DE ACELERAÇÂO

Utilizando a temperatura de 35°C como nível de estresse e a temperatura de 17,2°C como temperatura de armazenamento, o tempo de vida na condição de estresse foi de 1 dia e na outra, o tempo de vida foi de 16,5 dias (considerando os resultados do presente trabalho acrescido dos resultados de RAGAZZI e SILVA, 2022) O fator de aceleração fica em Ac = 16,5 [9].

4.4 CONFIABILIDADE

Usando como base os parâmetros σ e o μ da solução S2 (μ = 2,81 e σ = 0,05). O cálculo dos parâmetros do modelo lognormal à temperatura de 8°C, 17,2°C e 35°C são obtidas pela equação 2.22 do modelo de aceleração da distribuição lognormal.

Em temperatura de 8°C, a solução obteve um fator de aceleração Ac = 0,223, um $\mu = 4,311$ e o $\sigma = 0,05$ não é ajustado.

Em temperatura ambiente, a solução obteve um fator de aceleração Ac = 1,000 e um $\mu = 2,810$.

E em temperatura de 35°C, a solução obteve um fator de aceleração Ac = 16,500e um $\mu = 0,007$.

Utilizando os três modelos da distribuição lognormal resultam os gráficos das Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, da função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha acumulada da solução nas temperaturas experimentadas 8°C, 17,2°C (temperatura ambiente) e 35°C respectivamente.



Figura 4.2 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para solução em temperatura de 8°C.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 4.3 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para solução em temperatura de 17,2°C.





Figura 4.4 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para solução em temperatura de 35°C.



Fonte: Elaboração própria.

Percebe-se na função de harzard acumulada H(t) da Figura 4.2 que o tempo máximo de armazenamento da solução em temperatura de 8°C é próximo de 60 dias. Em temperatura ambiente (Figura 4.3) é inferior a 15 dias e 35°C (Figura 4.4) é de menos de 1 dia. A Figura 4.5 demostra a relação entre as três temperaturas, podendo-se observar pelo gráfico da função da densidade de probabilidade f(t) que a solução em condição de estresse tem um menor intervalo de degradação em relação as outras temperaturas experimentadas e baixa confiabilidade demostrada no gráfico R(t) da Figura 4.5 e uma alta taxa de falha H(t).





Fonte: Elaboração própria.

4.5 PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA DA SOLUÇÃO EM OUTRAS TEMPERATURAS

Com a obtenção da energia de ativação Ea = 1,194 eV/K é possível fazer estimativas de vida da solução SOG em temperaturas que não foram experimentadas como a 10°C, 15°C, 20°C, 25°C e 30°C.

Supondo que a temperatura de conservação seja de 10°C e usando a equação 2.20, o tempo médio de vida seria de 58 dias e com fator de aceleração de $A_c = 0,297$ o parâmetro da lognormal seria de $\mu = 4,022$. Analogamente para as temperaturas de 15°C, 20°C, 25°C e 30°C o fator de aceleração e o parâmetro da lognormal são:

Temperatura de 15°C: tempo médio de 24,8 dias, $A_c = 0,695$ e $\mu = 3,174$;

Temperatura de 20°C: tempo médio de 10,9 dias, $A_c = 1,578$ e $\mu = 2,354$;

Temperatura de 25°C: tempo médio de 4,9 dias, $A_c = 3,485$ e $\mu = 1,561$;

Temperatura de 30°C: tempo médio de 2,3 dias, $A_c = 7,500$ e $\mu = 0,795$.

A Figura 4.6 demostra as curvas da função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para as temperaturas da solução SOG simuladas.

Figura 4.6 - Função de densidade de probabilidade, de confiabilidade e de taxa de falha da distribuição lognormal para as temperaturas simuladas.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 4.7 ilustra o gráfico da função de *hazard* acumulada da Figura 4.6 ampliado e permite identificar a durabilidade da solução nas temperaturas simuladas.

Figura 4.7 – Gráfico ampliado da função Hazard ou taxa de falha das temperaturas simuladas.



Fonte: Elaboração própria.

Os tempos máximos de armazenamento para 10°C é aproximadamente 45 dias, a 15°C é 20 dias, a 20°C é 10 dias, a 25°C é 5 dias e a 30°C é no máximo 2 dias.

5. CONCLUSÃO

Os resultados mostram que a temperatura influencia no comportamento da solução SOG, e se mostra um fator determinante no armazenamento da solução que é usada no processo de dopagem de lâminas de silício utilizadas como a base da fabricação de componentes.

O presente trabalho observou que a medida da viscosidade é uma medida determinante na degradação da solução analisada e a necessidade de cuidados especiais dos recipientes para realização de suas medidas para evitar a influência de fatores externos.

Os experimentos permitiram obter a energia de ativação do mecanismo de degradação da solução dopante e com isso permitiu desenvolver modelos de confiabilidade e o tempo de armazenamento da solução em outras temperaturas através de simulação.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se analisar a qualidade da solução com o dopante em lâminas de silício armazenada em temperatura de 10°C, 15°C, 20°C, 25°C e 30°C no período anterior ao estresse.

Avaliar a confiabilidade utilizando novas composições da solução SOG tipo n e a influência da temperatura na degradação, além de observar outros tipos de solução dopante.

6. REFERÊNCIAS

[1] HERNANDES, Cristiane S. "Difusão de Estanho e Implantação Iônica de Magnésio em AsGa". 1993.

[2] CONTAR, T. de S. (2011). Influência dos Valores Censurados na Determinação da Concentração Média de Variáveis de Qualidade da Água. 81p. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

[3] https://www.cimm.com.br/portal/verbetes/exibir/939-falha, Acesso em 10/11/2022.

[4] FOGLIATTO, Flávio S. e RIBEIRO, José Luis D. Confiabilidade e Manutenção Industrial. 2009.

[5] COLOSIMO, Enrico A. e GIOLO, Suely R. Análise de Sobrevivência Aplicada. Ed. Blucher. São Paulo, 1ª edição, 2006.

[6] https://pt.wikipedia.org/wiki/Python, Acesso em: 27/10/2022.

[7] https://www.quimis.com.br/produtos/detalhes/viscosimetro-rotativomicroprocessado, Acesso em: 27/10/2022.

[8] RAGAZZI, Gabriel O. e SILVA, Vinicius F. - Análise do Tempo de Vida de Reagente de Dopante de Fósforo para Lâmina de Silício – FATEC, SP, 2022.

[9] https://www.accuweather.com/pt/br/bom-retiro/2658042/septemberweather/2658042?year=2022, Acesso em 21/09/2022.

APÊNDICE A

Quadro contendo os dados medidos da viscosidade (mPa/s) de cada amostra produzida em um período total de 32 dias.

| | Temperatura 8° C | | | Tem | peratura Ambi | ente | Temperatura 35° C | | |
|--------------|------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|-----------|-------------------|-----------|-----------|
| Tempo (Dias) | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 | Amostra 5 | Amostra 6 | Amostra 7 | Amostra 8 | Amostra 9 |
| 1 | 0,51 | 0,51 | 0,49 | 0,73 | 0,57 | 0,51 | 1,96 | 1,92 | 1,95 |
| 2 | 0,68 | 0,67 | 0,66 | 0,94 | 0,9 | 0,74 | 2150,61 | 1525,5 | 3459,5 |
| 3 | 0,87 | 0,63 | 0,7 | 0,96 | 0,82 | 0,75 | 6006 | 6006 | 6006 |
| 4 | 0,84 | 0,68 | 0,63 | 1,06 | 0,92 | 0,8 | | | |
| 5 | 0,87 | 0,64 | 0,63 | 1,12 | 0,95 | 0,81 | | | |
| 6 | 0,91 | 0,66 | 0,65 | 1,17 | 0,97 | 0,83 | | | |
| 7 | 0,94 | 0,63 | 0,63 | 1,23 | 1 | 0,84 | | | |
| 8 | 0,98 | 0,63 | 0,64 | 1,29 | 1,03 | 0,85 | | | |
| 9 | 1,07 | 0,66 | 0,64 | 1,32 | 1,14 | 0,93 | | | |
| 10 | 1,16 | 0,69 | 0,66 | 1,36 | 1,26 | 1,02 | | | |
| 11 | 1,32 | 0,67 | 0,58 | 1,47 | 1,11 | 0,89 | | | |
| 12 | 1,62 | 0,67 | 0,6 | 1,6 | 1,31 | 0,93 | | | |
| 13 | 1,94 | 0,65 | 0,62 | 1,72 | 1,5 | 0,95 | | | |
| 14 | 2,29 | 0,69 | 0,65 | 1,85 | 1,7 | 0,98 | | | |
| 15 | 2,61 | 0,67 | 0,63 | 1,98 | 1,9 | 1,02 | | | |
| 16 | 3,44 | 0,71 | 0,68 | 2,32 | 1,82 | 1,02 | | | |
| 17 | 4,8 | 0,81 | 0,67 | 2,71 | 1,8 | 1,19 | | | |
| 18 | 23,2 | 0,82 | 0,67 | 3,03 | 3,37 | 0,93 | | | |
| 19 | | 0,79 | 0,66 | 13,95 | 3,57 | 1,01 | | | |
| 20 | | 0,71 | 0,63 | 24,86 | 3,77 | 1,04 | | | |
| 21 | | 0,72 | 0,67 | 35,78 | 3,97 | 1,02 | | | |
| 22 | 6006 | 0,73 | 0,66 | 46,7 | 4,17 | 0,99 | | | |
| 23 | | 0,74 | 0,64 | 140,11 | 12,41 | 1,32 | | | |
| 24 | | 0,72 | 0,67 | 847,92 | 37,53 | 1,31 | | | |
| 25 | | 0,72 | 0,7 | 4612,2 | 96,6 | 1,51 | | | |
| 26 | | 0,81 | 0,69 | | | 1,32 | | | |
| 27 | | 0,85 | 0,65 | | | 1,29 | | | |
| 28 | | 0,92 | 0,63 | | | 1,32 | | | |
| 29 | | 0,97 | 0,65 | | | 1,3 | | | |
| 30 | | 0,88 | 0,67 | | | 1,3 | | | |
| 31 | | 0,81 | 0,67 | | | 1,31 | | | |
| 32 | | 0,9 | 0,67 | | | 1,21 | | | |

APÊNDICE B

B.1 Código do gráfico da distribuição lognormal com diferentes valores de sigmas.

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
mu1 = 0.3
sigma1 = 10.
sigma2 = 1.5
sigma3 = 1.
sigma4 = 0.5
sigma5 = 0.25
sigma6 = 0.125
def pdf1(x1, mu, sigma):
    return (np.exp(-(np.log(x1) - mu)**2 / (2 * sigma**2)) / (x1 * sigma *
np.sqrt(2 * np.pi)))
x1 = np.linspace(0, 3, 100)
plt.plot(x1, pdf1(x1, mu1, sigma1), label='o = 10')
plt.plot(x1, pdf1(x1, mu1, sigma2), label='\sigma = 3/2')
plt.plot(x1, pdf1(x1, mu1, sigma3), label='o = 1')
plt.plot(x1, pdf1(x1, mu1, sigma4), label='\sigma = 1/2')
plt.plot(x1, pdf1(x1, mu1, sigma5), label='\sigma = 1/4')
plt.plot(x1, pdf1(x1, mu1, sigma6), label='\sigma = 1/8')
plt.ylabel("f(t)")
plt.xlabel("t")
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()
```

APÊNDICE B

B.2 Linhas de código utilizadas para obtenção dos coeficientes da equação linearizada de

```
Arrhenius e obtenção da energia de ativação da solução SOG.
```

```
import numpy as np
import pandas as pd
from sklearn.linear_model import LinearRegression
from sklearn import metrics
import matplotlib.pyplot as plt
%matplotlib inline
import warnings
warnings.filterwarnings('ignore')
temperatura C = [8, 17, 17, 35, 35, 35]
tempo vida = [74,16,17.5,1,1,1]
x = np.array(temperatura_C)
temperatura_K=x+273.15
inv_temperatura_K=1/temperatura_K
y = np.array(tempo_vida)
ln tempo vida = np.log(y)
d = {'Inv_T_Kelvin' : inv_temperatura_K,
     'ln_temp_vida' : ln_tempo_vida
     }
df = pd.DataFrame(d)
# como os rótulos das linhas não foram especificados, pandas os gera
automaticamente
print(df)
x_reg=df[['Inv_T_Kelvin']]
y_reg=df[['ln_temp_vida']]
print(x_reg)
modelo = LinearRegression()
modelo.fit(x_reg,y_reg)
Alfa=modelo.coef [0]
Beta=modelo.intercept_
print(Alfa)
print(Beta)
Boltzmann = 8.623*(10**(-5))
Energia_ativ = -Beta*Boltzmann
print(Energia_ativ)
```

APÊNDICE B

B.3 Código na linguagem python para obtenção dos gráficos da distribuição lognormal.

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import scipy.stats as st
print(st.norm.cdf(-1))
m1 =
m_{2} =
m3 =
sg = 0.05
plt.rcParams['xtick.labelsize'] = 10
plt.rcParams['ytick.labelsize'] = 10
plt.rcParams.update({'font.size': 12})
def f(x, m, s):
    return (1/(s*x*np.sqrt(2*np.pi))*np.exp((-1/2)*((np.log(x)-m)/s)**2))
def R(x, m, s):
    z = (np.log(x)-m)/s
    return (st.norm.cdf(-z))
def h(x, f, R):
    return (f/R)
x = np.linspace(0, 30, 1000)
plt.figure(figsize=(15,5))
plt.subplot(1, 3, 1)
plt.plot(x, f(x, m1, sg), color='black')
plt.plot(x, f(x, m2, sg), color='black', linestyle='--')
plt.plot(x, f(x, m3, sg), color='black', linestyle='-.')
plt.ylabel("f(t)")
plt.xlabel("Tempo")
plt.subplot(1, 3, 2)
plt.plot(x, R(x, m1, sg), color='black')
plt.plot(x, R(x, m2, sg), color='black', linestyle='--')
plt.plot(x, R(x, m3, sg), color='black', linestyle='-.')
plt.ylabel("R(t)")
plt.xlabel("Tempo")
plt.subplot(1, 3, 3)
plt.plot(x, h(x, f(x, m1, sg), R(x, m1, sg)), color='black')
plt.plot(x, h(x, f(x, m2, sg), R(x, m2, sg)), color='black', linestyle='--')
plt.plot(x, h(x, f(x, m3, sg), R(x, m3, sg)), color='black', linestyle='-.')
plt.ylabel("H(t)")
plt.xlabel("Tempo")
```