





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

João Pedro Oliveira da Silva

**Ligação de substratos de safira e silício em
células de vapor para magnetómetros
atómicos de bombeamento ótico**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia Biomédica
Eletrónica Médica

Trabalho efetuado sob a orientação do
Doutor Marino de Jesus Correia Maciel

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Nome: João Pedro Oliveira da Silva

Título da dissertação: Ligação de substratos de safira e silício em células de vapor para magnetómetros atómicos de bombeamento ótico

Orientador: Marino de Jesus Correia Maciel

Ano de conclusão: 2024

Designação do Mestrado: Mestrado em Engenharia Biomédica

Ramo do Mestrado: Eletrónica Médica

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositoriUM da Universidade do Minho.



**Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Doutor Marino Maciel, pela disponibilidade e pelo apoio na elaboração deste trabalho.

Um especial agradecimento ao professor José Higinio Correia pela oportunidade de integrar este projeto e aos colegas de laboratório, Artur Rodrigues, Sara Pimenta, Eliana Vieira, Nuno Gomes e Manuel Silva.

Aos meus caros colegas da Sala 34, Bernardo Dores, Lara Teles, Hugo Pereira, Florival Cunha, João Borlido, Bruno Esteves, Rui Freitas e Rúben Freitas, agradeço pela companhia, pelo bom ambiente e por toda a ajuda e troca de ideias.

Agradeço aos meus amigos, em especial ao Gonçalo, Rush, Pedrox, Joel, Zé, Márcio e Virgílio, pelas longas conversas no carro, pelas horas passadas a jogar, pelos “áudios, imagens, vídeos e *ree/s* inúteis” recebidos, pelas saídas marcadas à última hora e por muitos outros momentos que ficarão marcados na minha memória para sempre. Aproveito, também, para agradecer ao Hugo, ao Tomás, à Joana e à Carolina pela companhia e cooperação nesta jornada universitária.

À minha namorada, Marta, agradeço por todo o amor, carinho, motivação e pelos momentos que passamos juntos, tenham sido eles em pessoa ou à distância. Ter alguém como ela ao meu lado adicionou mais propósito a este trabalho e ao meu futuro.

E como o melhor fica para o fim, resta-me agradecer aos meus pais por todo o apoio e por todos os sacrifícios feitos durante esta viagem e ao longo de toda a minha vida. Nada disto seria possível sem eles.

A investigação foi suportada pelo projeto MPhotonBiopsy, PTDC/FIS-OTI/1259/2020, <http://doi.org/10.54499/PTDC/FIS-OTI/1259/2020>. Em outubro de 2023 iniciei uma bolsa de investigação com a referência UMINHO/BIM/2023/88 no projeto PTDC/FIS-OTI/1259/2020.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

Ligação de substratos de safira e silício em células de vapor para magnetômetros atômicos de bombeamento ótico

O estudo do cérebro, o órgão mais complexo do corpo humano, representa um grande desafio a nível mundial. Os avanços tecnológicos, baseados essencialmente no sinal biomagnético cerebral, têm permitido estudar um pouco melhor este órgão complexo. É o caso da magnetoencefalografia (MEG), sendo que os magnetômetros de bombeamento ótico (OPM) representam a tecnologia mais recente utilizada na realização de exames de MEG. Os OPM utilizam células de vapor de metal alcalino, que são sensíveis a pequenas mudanças no campo magnético. São geralmente fabricadas em silício e vidro borossilicato, com a desvantagem de o metal alcalino apresentar um tempo de vida curto, pois este reage com as paredes de vidro. O revestimento do vidro com óxido de alumínio (Al_2O_3) é usado para contornar este problema, abrindo-se a possibilidade de o fabrico da célula ser feito em safira e não em vidro borossilicato. Este trabalho visa demonstrar e desenvolver uma técnica de ligação de substratos para o fabrico de uma célula de vapor baseada em silício e safira, para aumentar o tempo de vida do metal alcalino no interior da célula e tirar partido das excelentes propriedades mecânicas, óticas e físicas do substrato de safira.

Experimentalmente, foi possível fabricar uma célula de vapor de rubídio baseada em silício e vidro borossilicato, tendo-se observado a presença do metal alcalino na forma de vapor e condensado nas paredes da célula. No que toca à ligação de substratos de safira e silício para o fabrico de uma célula inovadora, foram usadas e testadas diferentes técnicas de ligação. Os testes efetuados para a ligação direta de substratos de safira e silício não resultaram numa ligação entre os substratos, observando-se pouca ou nenhuma adesão entre os mesmos, possivelmente devido a problemas no processo de fabrico, como a limpeza adequada dos substratos. Após utilização de diferentes técnicas de deposição e de ligação, a termocompressão mostrou-se a técnica mais adequada para o efeito, tendo-se obtido ligações com resistências à tração até 1,50 MPa. A técnica de deposição de filmes de crómio (Cr) e índio (In) utilizada mostrou-se relevante neste processo, sendo a evaporação por feixe de eletrões a técnica de deposição preferencial, devido à maior rugosidade, que favorece a ligação. Igualmente, a espessura do filme de In também é um fator preponderante no processo de ligação, sendo preferível uma espessura superior a 1.5 μm .

Palavras-Chave: magnetômetros de bombeamento ótico, células de vapor de metal alcalino, ligação de substratos, safira, silício.

ABSTRACT

Bonding of sapphire and silicon substrates in vapor cells for optically pumped atomic magnetometers

The study of the brain, the most complex organ of the human body, represents a major challenge worldwide. Technological advances, essentially based on the brain's biomagnetic signal, have made it possible to study this complex organ slightly better. This is the case for magnetoencephalography (MEG), in which optically pumped magnetometers (OPM) are the latest technology used for examinations. OPMs use alkali metal vapour cells, which are sensitive to small changes in the magnetic field. These cells are generally made of silicon and borosilicate glass, but they come at fault as the alkali metal has a short lifespan due to its reaction when in contact with the glass walls. Coating the glass with aluminium oxide (Al_2O_3) is used to overcome this problem, opening up the possibility of manufacturing the cell in sapphire rather than borosilicate glass. This work aims to demonstrate and develop a substrate bonding technique for the manufacturing of a vapour cell made out of silicon and sapphire in order to increase the lifetime of the alkali metal inside the cell, thus taking advantage of the excellent mechanical, optical and physical properties of the sapphire substrate.

Through experiments, it was possible to manufacture a rubidium vapour cell based on silicon and borosilicate glass, observing the presence of the alkali metal in vapour form and on the cell walls. Regarding the bonding of sapphire and silicon substrates for the manufacturing of an innovative cell, different bonding techniques have been used and tested. The tests carried out for the direct bonding of sapphire and silicon substrates did not result in a bond between the substrates, with little to no adhesion being observed between them, possibly due to problems in the manufacturing process, such as lack of proper cleaning of the substrates. After using different deposition and bonding techniques, thermocompression proved to be the most suitable technique for the purpose, and bonds with tensile strengths of up to 1.50 MPa were obtained. The chromium (Cr) and indium (In) film deposition technique used in these experiments proved to be relevant in this process, with electron beam evaporation being the preferred deposition technique due to its greater roughness, which favoured bonding. Likewise, the thickness of the In film is also a preponderant factor in the bonding process, being preferable a thickness greater than 1.5 μm .

Keywords: alkali metal vapour cells, optically pumped magnetometers, sapphire, silicon, substrate bonding.

ÍNDICE

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 1.1 | Sinal magnético cerebral..... | 1 |
| 1.2 | Magnetómetros de bombeamento ótico..... | 3 |
| 1.2.1 | Princípio de funcionamento dos OPM | 3 |
| 1.2.2 | Métodos de ligação de substratos..... | 6 |
| 1.2.3 | Métodos de encapsulamento do metal alcalino..... | 10 |
| 1.3 | Motivação e objetivos..... | 14 |
| 1.4 | Organização da dissertação | 15 |
| 2 | Estado da arte..... | 16 |
| 2.1 | Células de vapor..... | 16 |
| 2.1.1 | Células de vapor planares..... | 16 |
| 2.1.2 | Células de vapor esféricas | 22 |
| 2.2 | Métodos de ligação de substratos de safira | 27 |
| 3 | Metodologia..... | 29 |
| 3.1 | Técnicas de caracterização..... | 29 |
| 3.1.1 | Microscopia ótica | 29 |
| 3.1.2 | Perfilometria de contacto | 30 |
| 3.1.3 | Ensaio de tração | 31 |
| 3.2 | Fabrico de células de vapor de rubídio por ligação anódica | 32 |
| 3.3 | Ligação direta de substratos de safira e silício por plasma de RIE | 35 |
| 3.4 | Ligação direta de substratos de safira e silício por plasma de ALD | 36 |
| 3.5 | Termocompressão..... | 38 |
| 3.5.1 | Fotolitografia para deposição padronizada de índio | 39 |
| 3.5.2 | Deposição de filmes finos através de evaporação por feixe de eletrões | 41 |
| 3.5.3 | Deposição de filmes finos através de evaporação térmica..... | 43 |
| 3.5.4 | Deposição de filmes finos através de pulverização catódica | 44 |
| 3.5.5 | Termocompressão em hotplate | 46 |
| 3.5.6 | Termocompressão em hotpress | 47 |
| 3.5.7 | Ensaio de tração para avaliação da força de ligação | 48 |
| 4 | Resultados e Discussão | 50 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.1 | Células de vapor de rubídio por ligação anódica..... | 50 |
| 4.2 | Ligação direta de substratos de safira e silício | 52 |
| 4.2.1 | Plasma de RIE | 52 |
| 4.2.2 | Plasma de ALD | 53 |
| 4.3 | Filmes finos de crómio e índio | 55 |
| 4.3.1 | Fotolitografia..... | 55 |
| 4.3.2 | Deposição e <i>lift-off</i> | 57 |
| 4.4 | Termocompressão..... | 64 |
| 4.4.1 | Termocompressão em <i>hotplate</i> | 64 |
| 4.4.2 | Termocompressão em <i>hotpress</i> | 69 |
| 4.5 | Avaliação da força de ligação | 70 |
| 5 | Conclusões e Trabalho Futuro | 74 |
| 5.1 | Conclusões..... | 74 |
| 5.2 | Trabalho Futuro | 75 |
| | Referências | 77 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - Esquema com a estrutura de um neurónio. | 2 |
| Figura 1.2 - Esquema representativo de uma sinapse química. | 3 |
| Figura 1.3 – Esquema de um anel supercondutor usado na tecnologia SQUID. | 4 |
| Figura 1.4 - Esquema com as etapas do processo de bombeamento ótico em células de vapor de metais alcalinos: 1 - átomos com <i>spins</i> orientados aleatoriamente; 2 - feixe de luz polariza o <i>spin</i> dos átomos na direção do mesmo; 3 - alteração da orientação do <i>spin</i> dos átomos devido à influência de um campo magnético externo e detecção da alteração na transmitância através do fotodetector. | 5 |
| Figura 1.5 – Fases metalúrgicas do processo de ligação por difusão. (a) Contacto inicial entre as irregularidades. (b) Primeira fase: deformação das irregularidades por pressão. (c) Segunda fase: difusão de átomos para os espaços vazios e migração dos limites de grão. (d) Terceira fase: difusão volumétrica de átomos para os espaços vazios. Adaptado de [31]. | 7 |
| Figura 1.6 - Esquema do mecanismo de ligação anódica. | 8 |
| Figura 1.7 - Esquema com as diferentes etapas do processo de ligação direta hidrofílica. | 9 |
| Figura 1.8 - Ligação de substratos com adesivo polimérico e o processo de solidificação através de exposição a luz UV. | 10 |
| Figura 1.9 - Representação do processo de pipetagem direta de rubídio numa célula de vapor. | 11 |
| Figura 1.10 - Representação de uma célula de vapor com um invólucro de parafina no rubídio. | 11 |
| Figura 1.11 - Representação de uma célula de vapor com uma mistura de azida de bário e cloreto de rubídio no seu interior, para encapsulamento de rubídio através de processos químicos. | 12 |
| Figura 1.12 - Representação do processo de fotodecomposição de azida de rubídio numa célula de vapor. | 13 |
| Figura 1.13 - Representação de uma célula de vapor de duas cavidades ligadas por um canal com um dispensador de rubídio. | 14 |
| Figura 2.1 – Processo de fabrico de uma célula de vapor adotado por Knappe et al. [54]: (a) os substratos de Si e vidro são sujeitos a uma temperatura de 300°C durante 12 horas após primeira ligação anódica; (b) uma mistura de azida de bário e cloreto de rubídio reage dentro de uma ampola de vidro; (c) os átomos de rubídio começam a aglomerar e são difundidos através da abertura da ampola de vidro para o interior da cavidade da célula e (d) a câmara é preenchida | |

| | |
|--|----|
| com uma mistura de gases tampão. A outra face de vidro é ligada anodicamente ao substrato de Si. Adaptado de [54]. | 17 |
| Figura 2.2 - Célula de vapor fabricada por Griffith et al. [55]. | 17 |
| Figura 2.3 – Conjunto de 332 células de vapor de rubídio, com sistemas integrados, fabricadas em substratos de vidro e de Si. Adaptado de [56]. | 18 |
| Figura 2.4 - Processo de fabrico de uma célula de vapor adotado por Chen et al. [47]: (a) ligação anódica de um substrato de vidro borossilicato a um substrato de Si; (b) deposição do invólucro de parafina na cavidade da célula de vapor e (c) ligação anódica de baixa temperatura para selar o invólucro no interior da célula. | 19 |
| Figura 2.5 - Célula de vapor desenvolvida por Karlen et al. [58]. (a) Esquema simplificado do processo de fabrico: 1 - DRIE das cavidades e dos microcanais; 2 – deposição de uma camada de Cu em ambas as faces dos substratos de Si; 3 – deposição de uma camada de Cu numa das faces de dois substratos de vidro borossilicato; 4 – termocompressão Cu-Cu do primeiro substrato de vidro borossilicato ao substrato de Si e colocação da micropílula na respetiva cavidade; 5 – segundo processo de termocompressão Cu-Cu numa atmosfera de gás tampão. (b) Imagem da célula de vapor finalizada. Adaptado de [58]. | 20 |
| Figura 2.6 – Célula de vapor desenvolvida por Straessle et al. [60]. (a) Esquema do processo de fabrico de uma célula de vapor de rubídio por termocompressão de In e (b) imagem da célula de vapor finalizada. Adaptado de [60]. | 21 |
| Figura 2.7 - Célula de vapor por escrita a laser de Lucivero et al.[51]: (a) processo de fabrico; (b) modelo da LWVC final e (c) imagem da LWVC após fabrico. Adaptado de [51]. | 22 |
| Figura 2.8 - Esquema com o processo simplificado do fabrico de uma célula de vapor por moldação por sopro e ligação anódica. Adaptado de [61]. | 23 |
| Figura 2.9 – Célula de vapor esférica fabricada por Ji et al.[62]: (a) Esquema do processo de fabrico adotado: 1 – corrosão por DRIE para formar cavidades; 2 – deposição de TiH_2 e ligação anódica; 3 – formação da bolha de vidro por aquecimento dos substratos; 4 – corrosão da parte traseira por DRIE para formar cavidades e microcanais; 5 – colocação da azida de bário e cloreto de rubídio e segunda ligação anódica. (b) Diagrama tridimensional da célula de vapor com uma câmara esférica e uma câmara planar. Adaptado de [62]. | 24 |
| Figura 2.10 - Célula de vapor esférica fabricada por Eklund et al. [63]: (a) Processo de fabrico simplificado e (b) imagem real de um conjunto de células de vapor finalizadas. Adaptado de [63]. | 25 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.11 – Ligação de substratos de safira adotado por Li et al. [64]: (a) esquema da configuração utilizada no processo de ligação e (b) imagem real dos substratos ligados. Adaptado de [64]. | 27 |
| Figura 2.12 - Esquema do processo de ligação utilizando camadas de alumina depositadas por ALD. Adaptado de [69]. | 28 |
| Figura 3.1 - Representação esquemática da técnica de microscopia ótica. (a) Diagrama legendado de um microscópio ótico e (b) princípio de funcionamento. | 30 |
| Figura 3.2 - Esquema do processo de perfilometria de contacto. Adaptado de [77]. | 31 |
| Figura 3.3 - Principais elementos de um ensaio de tração. (a) Representação esquemática do equipamento de ensaio de tração e (b) exemplo de uma curva tensão-deformação. Adaptados de [84] e [82], respetivamente. | 31 |
| Figura 3.4 - Esquema do circuito elétrico do processo de ligação anódica. | 33 |
| Figura 3.5 - Configuração utilizada para a realização da primeira ligação anódica das células de vapor. | 33 |
| Figura 3.6 – Configuração utilizada na segunda ligação anódica da célula de vapor. (a) Câmara de vácuo com a pré-forma na tampa metálica, (b) disposição da pré-forma e das agulhas metálicas e (c) contacto entre as agulhas e o substrato de Si. | 34 |
| Figura 3.7 - Câmara de exposição UVP CL-1000 UV Crosslinker usada para a decomposição da azida de rubídio. | 35 |
| Figura 3.8 - Equipamento de RIE usado para ligação direta, com plasma de O_2 . | 36 |
| Figura 3.9 - Equipamentos utilizados no processo de ligação direta com plasma de O_2 e N_2 . (a) Equipamento de ALD e (b) forno. | 37 |
| Figura 3.10 - Padrão de seis anéis desenhado no software KLayout. | 39 |
| Figura 3.11 - Esquema da configuração utilizada para a evaporação por feixe de eletrões. | 41 |
| Figura 3.12 – Disposição dos substratos de safira e Si no <i>shutter</i> antes da deposição. (a) Substratos para camadas depositadas a 70 \AA/s e (b) 130 \AA/s . | 42 |
| Figura 3.13 - Esquema legendado de um sistema de evaporação térmica. | 43 |
| Figura 3.14 - Sistema de evaporação térmica utilizado para as deposições de Cr e In. (a) Imagem do exterior da câmara de evaporação e (b) imagem do interior da câmara, com os materiais preparados para a evaporação. | 44 |
| Figura 3.15 - Esquema da configuração de um sistema de pulverização catódica DC. | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.16 - Suporte de substratos fabricado em resina. (a) Modelo tridimensional e (b) imagem real do suporte. | 46 |
| Figura 3.17 - Configuração utilizada para termocompressão de In numa <i>hotplate</i> | 47 |
| Figura 3.18 - Equipamento utilizado para a realização da termocompressão em <i>hotpress</i> . (a) Imagem da <i>hotpress</i> e (b) matriz de grafite com os substratos. | 48 |
| Figura 3.19 - Elementos necessários para a realização dos ensaios de tração. (a) Suportes dos substratos impressos em policarbonato; (b) suportes com os substratos preparados para os testes; (c) equipamento de ensaio de tração; (d) suportes colocados nas garras do equipamento. | 49 |
| Figura 4.1 - Imagens das células de vapor fabricadas por ligação anódica: (a) ^{87}Rb e (b) ^{85}Rb | 50 |
| Figura 4.2 - Imagens do processo de decomposição da azida de rubídio. (a) Células com azida de rubídio-85 e (b) de rubídio-87..... | 51 |
| Figura 4.3 - Célula com vapor de rubídio-85, com o metal alcalino condensado na parede de vidro. | 52 |
| Figura 4.4 - Resultados obtidos da ligação direta de Si e safira de uma amostra exposta a plasma de O_2 de RIE e passagem por água destilada e jato de N_2 | 52 |
| Figura 4.5 - Resultados obtidos da ligação de substratos de Si e safira de uma amostra exposta a plasma de O_2 e plasma de N_2 por ALD, com passagem por água destilada e jato de N_2 | 53 |
| Figura 4.6 - Substratos de safira e Si com uma camada de SiO_2 após ligação e recozimento.... | 54 |
| Figura 4.7 - Imagens microscópicas dos anéis de <i>photoresist</i> obtidos. (a) Imagem a partir da objetiva e (b) imagem obtida a partir de uma câmara, com medição. | 55 |
| Figura 4.8 - Gráfico obtido a partir de uma das medições de perfilometria aos anéis de <i>photoresist</i> | 56 |
| Figura 4.9 - Substrato de silício com anéis visíveis após processo de development..... | 56 |
| Figura 4.10 - Substratos de Si e safira com camadas de cromo e índio depositadas por evaporação por feixe de elétrons. (a) Substratos com índio depositada a 70 \AA/s e (b) 130 \AA/s | 57 |
| Figura 4.11 - Substratos de Si e safira com camadas de Cr e In depositadas por evaporação por feixe de elétrons. (a) Substratos com índio depositada a $4,3 \text{ \AA/s}$ e (b) $1,5 \text{ \AA/s}$ | 58 |
| Figura 4.12 - Substratos de Si e safira após deposição de filmes de In por evaporação térmica, utilizando uma máscara metálica para fixar as amostras. | 59 |
| Figura 4.13 - Conjunto de substratos de safira e Si após deposição por evaporação térmica, utilizando fita-cola de Kapton para fixar as amostras..... | 60 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.14 - Substratos de safira e Si após deposição de Cr por pulverização catódica. | 60 |
| Figura 4.15 - Substratos de safira e Si após deposição de In por evaporação térmica e de Cr por pulverização catódica..... | 61 |
| Figura 4.16 - Substrato de Si com anéis de Cr e In após <i>lift-off</i> | 62 |
| Figura 4.17 - Imagens microscópicas dos anéis metálicos. (a) Imagem de um conjunto de anéis e (b) evidência da diferença de camadas. | 62 |
| Figura 4.18 - Gráficos com dados de testes de perfilometria de contacto. (a) Gráfico correspondente à zona branca dos anéis e (b) gráfico da zona cinzenta. | 63 |
| Figura 4.19 - Imagens de substratos de safira e Si ligados por termocompressão de In em <i>hotplate</i> | 64 |
| Figura 4.20 - Ligação entre substratos de safira e Si com metais depositados através de evaporação por feixe de eletrões. (a) Substratos após ligação e (b) após se terem separado..... | 65 |
| Figura 4.21 - Termocompressão de substratos com 140 nm de In. (a) Substratos imediatamente após a ligação e (b) interfaces dos mesmos após separação. | 66 |
| Figura 4.22 – Substratos com camadas de 300 nm de In após termocompressão. | 66 |
| Figura 4.23 - Interfaces dos substratos de safira e Si após processos de termocompressão de diferentes durações. | 67 |
| Figura 4.24 - Interface dos substratos de safira e Si com anéis de In, após separação. | 68 |
| Figura 4.25 - Imagens dos substratos após ligação por termocompressão em <i>hotpress</i> | 69 |
| Figura 4.26 - Curva tensão-deformação do par Si-safira ligado a 0,4 MPa e 145 °C, durante 30 minutos. Os filmes metálicos de Cr e In foram depositados através de evaporação por feixe de eletrões. | 71 |
| Figura 4.27 - Curva tensão-deformação do par Si-safira ligado a 0,4 MPa e 145 °C, durante 45 minutos. Os filmes metálicos de Cr e In foram depositados através de evaporação por feixe de eletrões. | 71 |
| Figura 4.28 - Curva tensão-deformação do par Si-safira ligado a 0,4 MPa e 200 °C, durante 30 minutos, com 30 minutos de recozimento pós-ligação a 175 °C. Os filmes metálicos de Cr e In foram depositados através de evaporação por feixe de eletrões. | 72 |
| Figura 4.29 - Curva tensão-deformação do par Si-safira ligado a 0,3 MPa e 145 °C, durante 60 minutos. Os filmes metálicos foram depositados através de evaporação térmica..... | 73 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Resumo das técnicas de fabrico de células de vapor de rubídio. | 26 |
| Tabela 2 - Diferentes procedimentos de termocompressão de In e as respetivas caraterísticas do processo. | 38 |

Lista de Símbolos Químicos

| Símbolo | Descrição |
|------------------------------------|------------------------|
| HCl | Ácido clorídrico |
| HF | Ácido fluorídrico |
| Ar | Árgon |
| BaN₆ | Azida de bário |
| RbN₃ | Azida de rubídio |
| N₂ | Azoto |
| BaCl₂ | Cloreto de bário |
| RbCl | Cloreto de rubídio |
| Cu | Cobre |
| Cr | Crómio |
| SiO₂ | Dióxido de silício |
| TiH₂ | Hidreto de titânio |
| NH₄OH | Hidróxido de amónia |
| Na⁺ | Ião Sódio |
| In | Índio |
| ⁸⁵Rb | Isótopo rubídio-85 |
| ⁸⁷Rb | Isótopo rubídio-87 |
| Au | Ouro |
| Al₂O₃ | Óxido de alumínio |
| CuO | Óxido de cobre |
| Cr₂O₃ | Óxido de crómio |
| In₂O₃ | Óxido de índio |
| O₂ | Oxigénio |
| H₂O₂ | Peróxido de hidrogénio |
| Rb | Rubídio |
| Si | Silício |
| Ta | Tântalo |
| Xe | Xénon |

Lista de siglas e acrónimos

A

ALD Deposição de Camada Atômica

D

DC Corrente Contínua

DRIE Corrosão Iônica Reativa em Profundidade

DWL Litografia de escrita direta

I

IPA Álcool Isopropílico

L

LWVC Células de Vapor Escritas a Laser

M

MEG Magnetoencefalografia

MEMS Sistemas Microeletromecânicos

N

NEG Coletor Não Evaporável

O

OPM Magnetômetros de Bombeamento Ótico

P

PVD Deposição Física de Vapor

PEALD Deposição de Camada Atômica Melhorada por Plasma

R

RF Radiofrequência

S

SQUID Dispositivos Supercondutores de Interferência Quântica

SERF Trocas de Spin Sem Relaxamento

SPAB Ligação por Ativação de Plasma Sequencial

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são introduzidos os conceitos gerais do processo de formação de um sinal biomagnético cerebral e a técnica utilizada para a sua deteção, a magnetoencefalografia (MEG), abordando a sua importância na área da saúde. É apresentada a tecnologia de MEG mais recente e as suas características. Por fim, são apresentados a motivação e objetivos da presente dissertação, assim como a organização da mesma.

1.1 SINAL MAGNÉTICO CEREBRAL

O biomagnetismo engloba o estudo de campos magnéticos fracos produzidos pelo corpo humano. Com o auxílio de sensores muito sensíveis é possível captar sinais biomagnéticos e tirar conclusões acerca da sua relação com as correntes que lhes dão origem [1,2].

A primeira medição de um campo magnético gerado pelo corpo humano data de 1963, numa investigação conduzida por Gerhard Gaule e Richard McFee, em Siracusa, Nova Iorque [3]. Estes mediram o sinal magnético proveniente do coração, designado de magnetocardiograma. Já em 1968, David Cohen [4] mediu pela primeira vez um sinal magnético gerado pelo cérebro humano marcando, assim, o nascimento do magnetoencefalograma e da MEG. Esta tecnologia sofreu um grande desenvolvimento desde então, sendo hoje possível a deteção de campos magnéticos na ordem do femtotesla (fT, o correspondente a 10^{-15} T) [5,6]. Esta evolução fez com que a MEG se tornasse num método de imagem cerebral com um papel fundamental na área da saúde para a compreensão do funcionamento do cérebro humano, algo que ainda se revela um enorme desafio devido à sua complexidade e dificuldade de estudo experimental. A capacidade de obter informações detalhadas e em tempo real da atividade cerebral torna esta técnica de imagem uma ferramenta de valor inestimável para investigadores e profissionais de saúde, no que toca à deteção precoce, diagnóstico e desenvolvimento de terapias mais eficazes para o tratamento de distúrbios neurológicos, como a epilepsia [7], dislexia [8], doença de Parkinson [9] e até mesmo depressão [10].

As células nervosas, também conhecidas como neurónios, cuja estrutura se encontra esquematizada na Figura 1.1, geram impulsos eletroquímicos nas membranas para transmitir um sinal ao longo do nervo [11,12]. Estas correntes eletroquímicas que circulam nos neurónios, e até mesmo entre eles, induzem um campo magnético. Desta forma, é possível dividir o mecanismo

de transmissão de sinais nervosos em dois grupos: sinais elétricos ao longo do neurónio e comunicação entre diferentes neurónios através da conversão de sinais elétricos em sinais químicos (neurotransmissores).

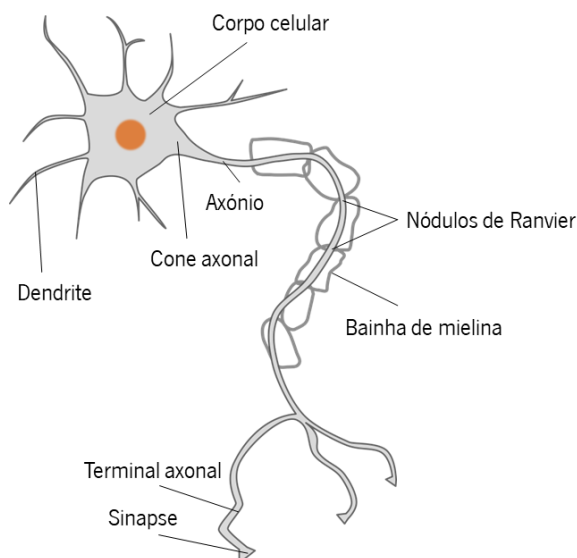


Figura 1.1 - Esquema com a estrutura de um neurónio.

A transmissão de sinal num neurónio é baseada em diferenças de potencial entre o interior e o exterior da célula nervosa, devido à existência de uma distribuição desigual de partículas com carga elétrica (iões) [13]. Este desequilíbrio de cargas iónicas entre os meios intracelular e extracelular constituem o potencial de repouso, com uma diferença de potencial na ordem dos -70 mV [11]. Os iões são capazes de atravessar a membrana celular, do interior para o exterior e vice-versa, através de canais específicos. A abertura ou fecho destes canais está dependente de determinados estímulos, que causam alterações no potencial da célula, designadas de despolarizações. Caso a despolarização ultrapasse um determinado limiar, é criado um impulso unidirecional (potencial de ação) que se propaga ao longo do neurónio [13,14].

A comunicação entre dois neurónios é designada de sinapse e encontra-se esquematizada na Figura 1.2. Os neurotransmissores, resultantes da conversão do sinal elétrico em sinal químico devido à despolarização do terminal axonal, são libertados pela membrana pré-sináptica do neurónio transmissor, atravessam a fenda sináptica e ligam-se a recetores específicos na membrana pós-sináptica do neurónio recetor. Quando se dá esta ligação, há uma alteração na permeabilidade da membrana para determinados iões, conferindo-lhes a possibilidade de atravessar a membrana. Este fenómeno cria uma alteração no potencial da vizinhança da

membrana, causando o aparecimento de um campo elétrico e, conseqüentemente, de uma corrente ao longo da célula pós-sináptica. Dá-se, assim, a despolarização da célula neuronal e a formação do potencial pós-sináptico [13,15].

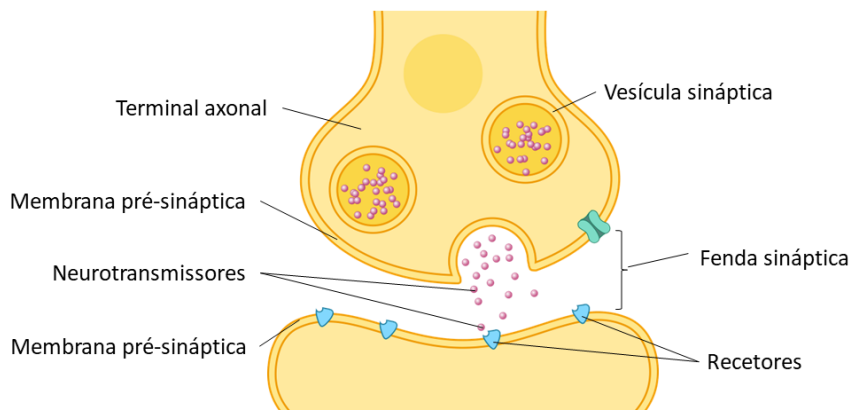


Figura 1.2 - Esquema representativo de uma sinapse química.

Os fracos campos magnéticos detetados pela MEG resultam da soma da contribuição de milhares de neurónios a atuar em simultâneo. Os potenciais pós-sinápticos são mais longos que os potenciais de ação por uma ordem de grandeza e, por isso, são mais suscetíveis a sobreposição temporal [16]. Neste contexto, considera-se que os potenciais pós-sinápticos são os principais geradores dos campos magnéticos cerebrais [17].

1.2 MAGNETÓMETROS DE BOMBEAMENTO ÓTICO

Nesta secção são apresentados os magnetómetros de bombeamento ótico (OPM – *Optically Pumped Magnetometers*), o seu princípio de funcionamento e algumas tecnologias e materiais envolvidos no fabrico dos mesmos.

1.2.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DOS OPM

A tecnologia convencional para realização de exames MEG é baseada em dispositivos supercondutores de interferência quântica (SQUID – *Superconducting QUantum Interference Devices*), responsáveis por elevar a MEG a um estatuto de relevância na neurociência [18]. Estes dispositivos regem-se pelos princípios da física quântica na deteção de pequenas correntes elétricas. Basicamente, um SQUID trata-se de um anel supercondutor que converte fluxo magnético numa diferença de potencial com um baixo nível de ruído de fluxo magnético, de acordo com a Figura 1.3. Os supercondutores são materiais cuja resistividade à passagem de corrente é

nula [19]. Na presença de um campo magnético externo, são induzidas correntes no anel que influenciam o estado de supercondutividade de certas zonas do mesmo (junções de Josephson), observando-se uma queda de tensão. Esta diferença de potencial pode ser medida e é proporcional ao fluxo magnético que atravessa o anel [20].

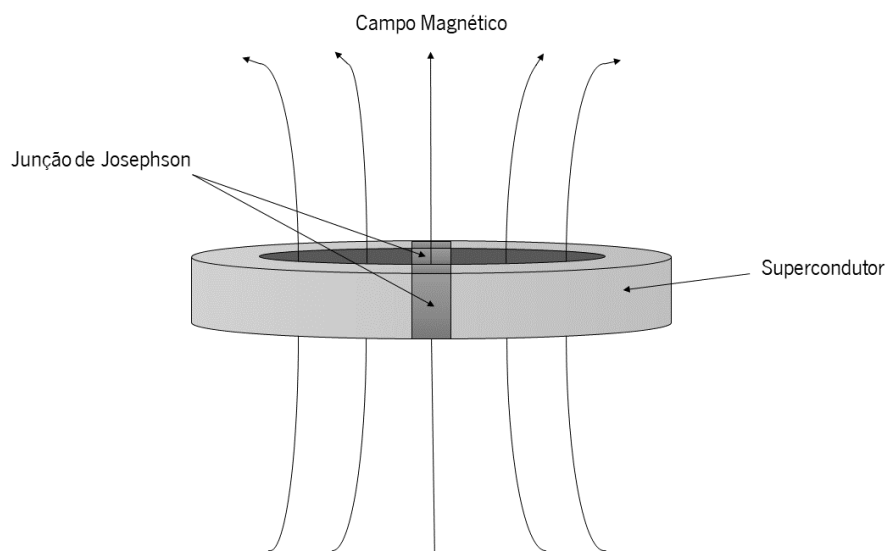


Figura 1.3 – Esquema de um anel supercondutor usado na tecnologia SQUID.

Para se atingir o estado de supercondução, é necessário o arrefecimento criogénico da componente sensível do aparelho, até temperaturas próximas do zero absoluto (0 K), envolvendo a utilização de hélio líquido, para minimizar o ruído térmico e melhorar a aquisição de dados. Este aspeto requer custos de operação e manutenção consideráveis, algo que impulsionou a procura de alternativas mais acessíveis, nomeadamente os OPM [21,22]. Capazes de detetar campos magnéticos a partir das propriedades quânticas dos átomos, os OPM oferecem uma sensibilidade comparável à dos SQUID, sem que seja necessário o arrefecimento criogénico, abrindo a possibilidade para a criação de sistemas de menor complexidade [17,23].

Os OPM tratam-se de magnetómetros atómicos na forma de células de vapor de metais alcalinos, sendo dispositivos quânticos que se baseiam nas propriedades destes metais e no facto de o *spin* de um eletrão se alterar de acordo com campo magnético envolvente. Nestes dispositivos, os *spins* dos átomos são polarizados por um laser, através de um fenómeno designado bombeamento ótico [5,24]. Normalmente, o metal alcalino presente na célula de vapor é o rubídio (Rb), preferencialmente o isótopo rubídio-87 (^{87}Rb) [25]. O bombeamento ótico requer o uso de uma fonte de luz, no caso do ^{87}Rb um laser com um comprimento de onda de 795 nm,

visando fazer com que a maioria dos átomos presentes na célula ocupem o mesmo nível energético, por absorção da energia transmitida pelo laser. Desta forma, é possível alinhar os momentos magnéticos dos átomos segundo o feixe de luz, até então orientados de forma aleatória. Uma vez neste estado, o vapor atinge um estado sensível, no qual o feixe de luz apenas atravessa o vapor sem ser absorvido. O vapor torna-se, essencialmente, transparente à luz do laser. No entanto, os átomos de Rb são suscetíveis à influência de campos magnéticos externos. Na presença de um campo magnético, o alinhamento dos *spins* dos átomos provocado pelo laser é perturbado, ocorrendo novamente absorção de luz. A absorção provoca uma queda de intensidade luminosa detetada no fotodetector, que corresponde à intensidade do campo magnético [24,26,27]. A Figura 1.4 contém de forma simplificada as etapas deste processo.

Os OPM atuam num regime de trocas de *spin* sem relaxamento (SERF – *Spin-Exchange Relaxation Free*) para evitar que os átomos de Rb no interior da célula percam o alinhamento de *spin* devido a colisões entre eles, uma vez que esta é uma das principais causas da perda de sensibilidade do sistema [28]. O estado de SERF é conseguido através do aquecimento do vapor à temperatura de 150 °C, no caso do Rb. O aumento da pressão de vapor provoca o aumento da densidade atômica do metal alcalino. Neste estado, as colisões passam a acontecer tão rapidamente que não há perda de coerência e os *spins* dos átomos permanecem alinhados [17,29].

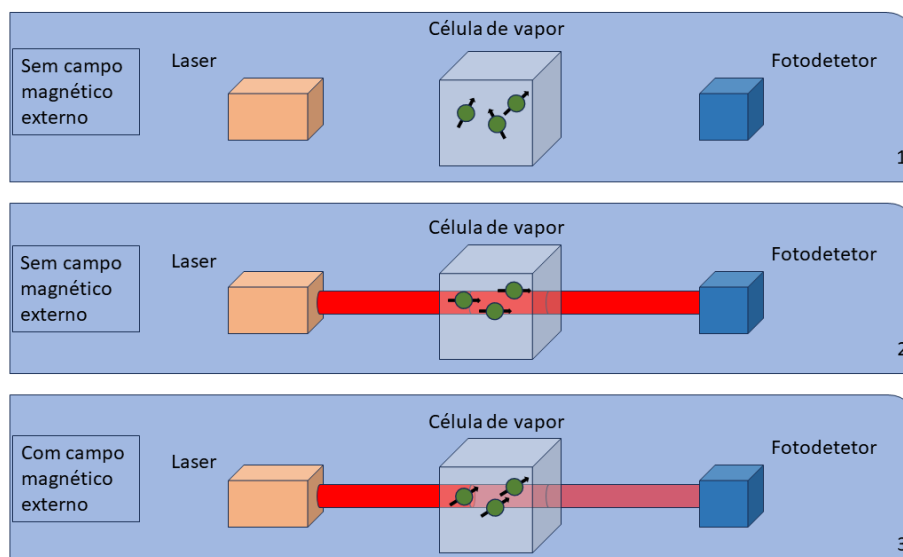


Figura 1.4 - Esquema com as etapas do processo de bombeamento óptico em células de vapor de metais alcalinos: 1 - átomos com *spins* orientados aleatoriamente; 2 - feixe de luz polariza o *spin* dos átomos na direção do mesmo; 3 - alteração da orientação do *spin* dos átomos devido à influência de um campo magnético externo e detecção da alteração na transmitância através do fotodetector.

1.2.2 MÉTODOS DE LIGAÇÃO DE SUBSTRATOS

Geralmente, as células de vapor são fabricadas em silício (Si) e vidro borossilicato, sendo utilizados métodos para efetuar a ligação permanente entre estes substratos, dos quais a ligação por termocompressão, a ligação anódica (*anodic bonding*), a ligação direta (*direct bonding*) e a ligação por adesivo polimérico fazem parte [30].

A ligação por termocompressão, ou ligação por difusão, une substratos através de uma camada de ligação, normalmente constituída por um metal. As ligações metálicas formam-se quando as distâncias entre os dois substratos são tão pequenas que se torna energeticamente favorável para a coalescência das superfícies. A ligação ocorre através de um processo metalúrgico que compreende um conjunto de três fases, esquematizadas na Figura 1.5. Durante a primeira fase, a área de contacto entre substratos aumenta significativamente através de deformações localizadas nas superfícies. Fatores como a rugosidade, o limite de elasticidade, a temperatura e a pressão são cruciais nesta fase. À medida que os materiais se deformam sob pressão, a altura destas deformações diminui e a interface deixa de ser plana, passando a ser um conjunto de espaços vazios separados por áreas de contacto íntimo, à semelhança de um limite de grão, um defeito interfacial que separa grãos com orientações cristalinas diferentes [31]. À temperatura ambiente, são necessárias pressões relativamente altas, mas este aspeto pode ser compensado com o aumento da temperatura, resultando na deformação e no amolecimento do metal [32]. Na segunda fase, as lacunas são diminuídas ou eliminadas, enquanto o limite de grão interfacial passa a um estado de equilíbrio de baixa energia, prevalecendo mecanismos de difusão. A ligação fica praticamente concluída após esta fase, uma vez que os restantes espaços vazios ficam encapsulados no interior de grãos, sem estar em contacto com limites de grão. Na fase final, os espaços vazios remanescentes são ainda mais reduzidos e eliminados através de difusão. As superfícies metálicas devem estar livres de oxidação e contaminantes. A taxa de difusão de metal é afetada em várias ordens de grandeza pela presença de óxido, sendo muitas vezes necessário proceder à sua remoção [33,34]. Trata-se de um processo simples e pouco dispendioso, sendo, por isso, muito atrativo do ponto de vista industrial e académico [35].

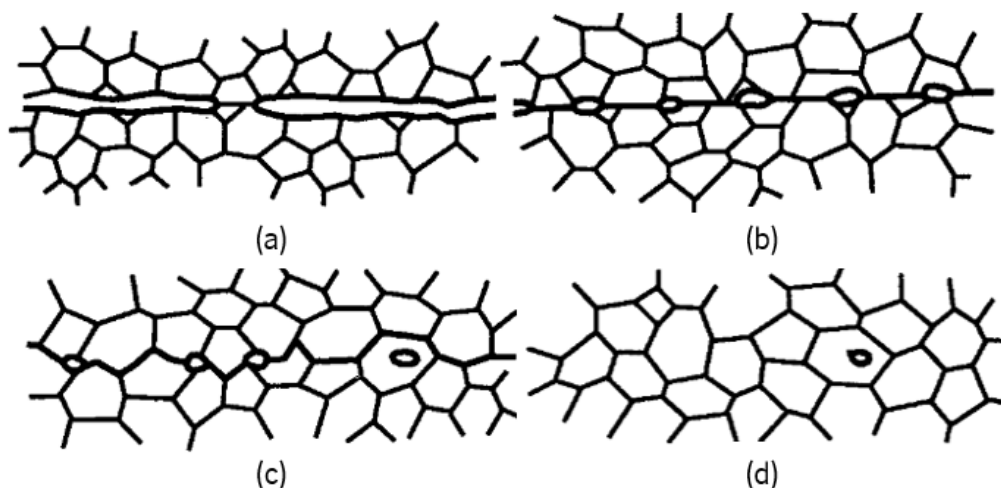


Figura 1.5 – Fases metalúrgicas do processo de ligação por difusão. (a) Contacto inicial entre as irregularidades. (b) Primeira fase: deformação das irregularidades por pressão. (c) Segunda fase: difusão de átomos para os espaços vazios e migração dos limites de grão. (d) Terceira fase: difusão volumétrica de átomos para os espaços vazios. Adaptado de [31].

A ligação anódica, também conhecida como ligação eletrostática, foi introduzida por Wallis e Pomerantz [36], em 1969. Para o caso do vidro e do Si, os substratos são mantidos a uma temperatura elevada (300 – 450 °C) sob o efeito de um forte campo eletrostático (200 – 1000 V), com o vidro ligado ao polo negativo (cátodo) em relação ao Si (ânodo). Nestas condições, o vidro borossilicato, com elevada concentração de iões alcalinos (principalmente iões sódio (Na^+)), passa a ser condutor e é polarizado. Assim, ocorre o transporte de catiões alcalinos do ânodo para o cátodo, formando-se uma região com défice de catiões no vidro junto à vizinhança do ânodo, como mostra a Figura 1.6 [35]. Trata-se de um processo simples com a vantagem de tolerar superfícies com alguma rugosidade e não requerer um elevado grau de limpeza dos substratos e do meio onde é efetuada a ligação. Por outro lado, a necessidade de utilização de vidro com elevado teor de iões alcalinos e a presença de tensões residuais na ligação, devido à diferença do coeficiente de expansão térmica dos materiais a ligar, impõem algumas restrições neste método de ligação [37].

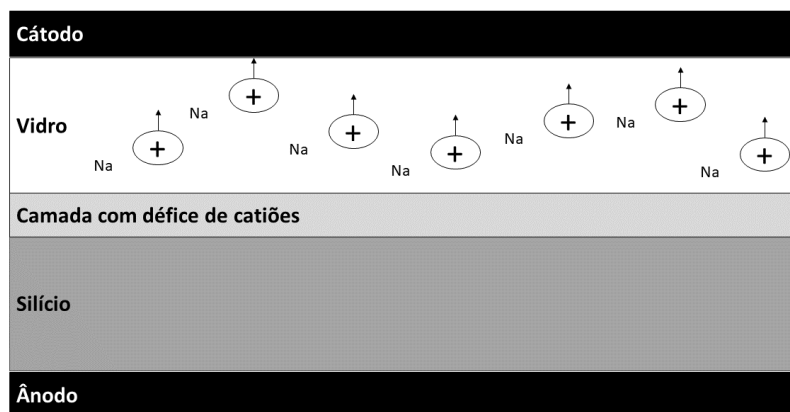


Figura 1.6 - Esquema do mecanismo de ligação anódica.

A ligação direta, também conhecida com ligação por fusão, é uma técnica usada no fabrico de sistemas microeletromecânicos (MEMS – *Micro-ElectroMechanical Systems*) que surge como alternativa aos processos de ligação que exigem altas temperaturas, dado que as mesmas podem resultar em dano e degradação dos materiais e de outros componentes [38]. Normalmente, a ligação é feita à temperatura ambiente, sem a aplicação de cola ou de forças externas. Para tal, é necessário que os substratos possuam um grau de paralelismo elevado e baixa rugosidade, como também uma superfície livre de partículas orgânicas e metálicas. A limpeza é um aspeto fulcral por afetar diretamente as propriedades da interface de ligação. Esta adesão das superfícies é o resultado de diferentes forças, como a força capilar ou capilaridade, as forças eletrostáticas, as forças de Van der Waals, as ligações por pontes de hidrogénio e as ligações covalentes. Existem dois tipos de ligação: hidrofílica e hidrofóbica. A ligação hidrofílica de substratos envolve superfícies que foram oxidadas para criar uma camada de óxido. Estas superfícies são ricas em grupos hidroxilo (Si-OH), que formam ligações de hidrogénio com a água presente na interface quando entram em contacto à temperatura ambiente. O aquecimento subsequente acima de 180°C provoca a dessorção das moléculas de água, deixando uma interface mais fortemente hidroxilada e que se liga de forma mais segura, de acordo com o processo esquematizado na Figura 1.7. O plasma de oxigénio (O₂) surge como possibilidade no tratamento das superfícies a ligar, uma vez que torna a superfície extremamente hidrofílica e sem contaminação, contribuindo para o aumento da força de ligação. Por outro lado, a ligação hidrofóbica envolve a remoção da camada de óxido utilizando ácido fluorídrico (HF), resultando em superfícies de Si com terminações de hidrogénio. Estas superfícies são então ligadas entre si, exigindo frequentemente temperaturas elevadas para

aumentar a resistência da ligação. As superfícies hidrofóbicas ligam-se através do contacto direto com o Si, formando-se uma rede de deslocações para acomodar as incompatibilidades da rede cristalina, algo essencial para se obter uma ligação forte e fiável [35,39–41].

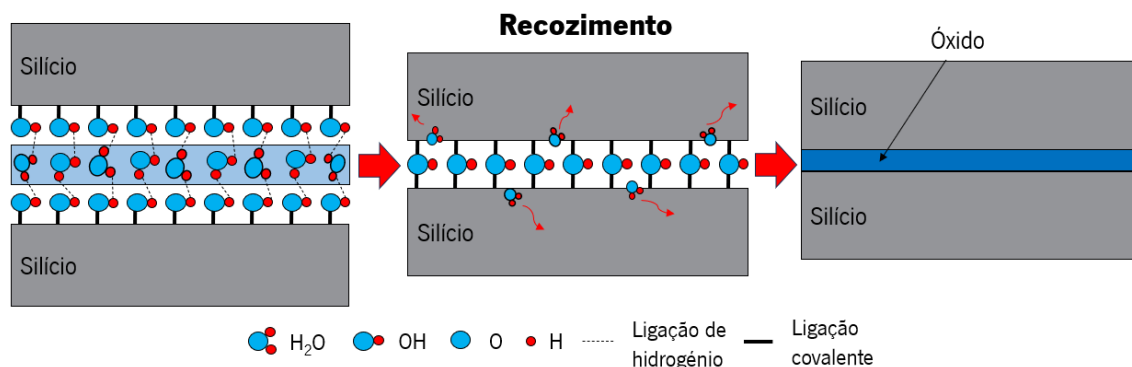


Figura 1.7 - Esquema com as diferentes etapas do processo de ligação direta hidrofílica.

Na ligação por adesivo polimérico é usada uma camada intermédia de adesivo para criar uma ligação entre duas superfícies. Esta técnica é baseada no princípio de que os átomos e as moléculas se aderem quando são colocados em contacto. A coesão de átomos ou moléculas em polímeros e a adesão de átomos ou moléculas entre polímeros e substratos são assegurados por uma ou mais ligações e interações intermoleculares básicas: ligações covalentes, ligações iónicas, interações dipolo-dipolo e interações de Van der Waals. A camada polimérica é colocada num ou em ambos os substratos a serem ligados. De seguida, é aplicada uma pressão para forçar os substratos a ficarem intimamente em contacto [35]. O polímero é então convertido de um estado líquido ou viscoelástico para um estado sólido, podendo este processo de solidificação ser efetuado de diferentes formas, por exemplo, por aquecimento ou por exposição a luz ultravioleta, como mostra a Figura 1.8 [42]. As principais vantagens da ligação de substratos com adesivos poliméricos são: as baixas temperaturas de colagem, a insensibilidade à topografia das superfícies do substrato e a capacidade de ligar praticamente qualquer tipo de materiais [43]. Neste sentido, não são necessários tratamentos de superfície nem a limpeza excessiva dos substratos. No entanto, devem ser tidas em conta algumas considerações, dado o desconhecimento relativamente à estabilidade desta ligação quando exposta a ambientes exigentes por longos períodos. Além disso, os adesivos poliméricos normalmente não fornecem ligações hermeticamente seladas contra gases e humidade [35].

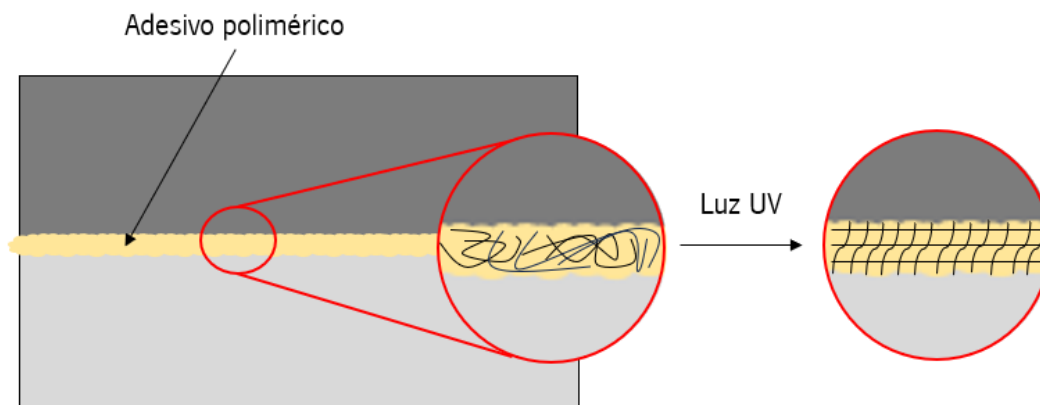


Figura 1.8 - Ligação de substratos com adesivo polimérico e o processo de solidificação através de exposição a luz UV.

1.2.3 MÉTODOS DE ENCAPSULAMENTO DO METAL ALCALINO

Outra etapa crucial no fabrico das células de vapor é o encapsulamento do metal alcalino no interior das mesmas [44]. Os metais alcalinos tendem a reagir com o O_2 e com a água e, por isso, esta fase do fabrico requer um ambiente controlado [45]. Essencialmente, o encapsulamento pode ser feito por métodos físicos, métodos químicos ou por dispensadores no estado sólido [46].

Um dos métodos físicos baseia-se na pipetagem direta do metal alcalino para o interior da célula, como mostra a Figura 1.9. O processo tem de ser feito em vácuo, com posterior introdução de um gás tampão, antes da selagem da célula de vapor. A pipetagem direta garante o encapsulamento eficaz do metal alcalino puro e dos gases tampão na célula. À partida, o encapsulamento de metal puro na forma líquida parece ser a solução mais simples. Contudo, a baixa temperatura de evaporação e a elevada reatividade química dos metais alcalinos devem ser tidas em consideração dada a necessidade de manipulação precisa de líquidos numa atmosfera de vácuo/anaeróbica, algo que pode tornar esta técnica difícil de ajustar ao fabrico simultâneo de várias células [44].

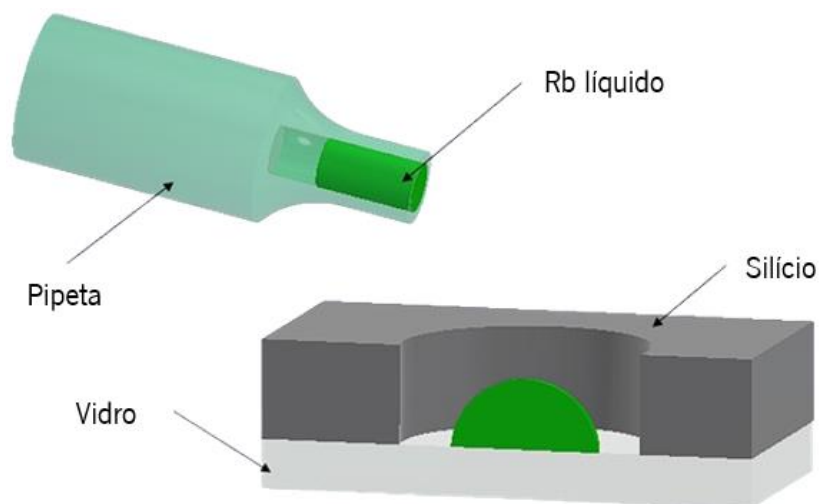


Figura 1.9 - Representação do processo de pipetagem direta de rubídio numa célula de vapor.

Outro exemplo de um método físico de encapsulamento inclui a utilização de um invólucro de cera quimicamente inerte, geralmente parafina, a envolver o metal alcalino, como mostra a Figura 1.10. Desta forma, é possível impedir o contacto de água e O_2 com o Rb. O invólucro é posto no interior da célula de vapor e selado em ambiente de azoto (N_2), que funciona como gás tampão. A libertação do metal alcalino dá-se por aquecimento da célula de vapor, que leva à degradação da parafina [47]. Trata-se, portanto, de um método simples e fácil de executar, possuindo ainda a vantagem de fornecer revestimento às paredes da célula de vapor com parafina, que contribui para a diminuição da taxa de relaxamento por colisão [48].

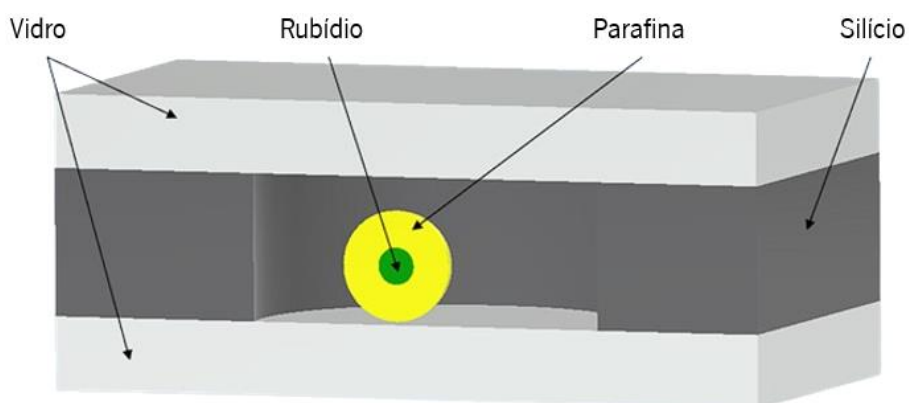
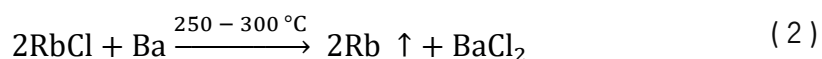


Figura 1.10 - Representação de uma célula de vapor com um invólucro de parafina no rubídio.

No que toca a métodos químicos, existe a fabricação de células miniaturizadas de Rb baseada na geração de vapor de metal alcalino através da reação química entre cloreto de rubídio

(RbCl) e azida de bário (BaN_6). Estas substâncias são estáveis ao ar, facilitando o seu manuseamento. A reação entre BaN_6 e RbCl pode ser descrita pelas reações presentes nas Equações 1 e 2 [49]:



Este processo consiste na colocação de uma mistura de RbCl e BaN_6 na cavidade da célula e no seu encapsulamento em atmosfera de gás tampão, tal como representado na Figura 1.11. A reação de RbCl e BaN_6 é ativada termicamente, sendo a decomposição química induzida acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$. A desvantagem deste processo consiste na incerteza da conversão total dos reagentes em produtos de reação. Além disso, o produto da reação (cloreto de bário - BaCl_2) aparece como um pó branco, o que pode afetar negativamente a transmissão da luz através da célula. Um facto significativo neste método é que o N_2 gasoso é um subproduto da reação, gás esse que pode funcionar como gás tampão [44].

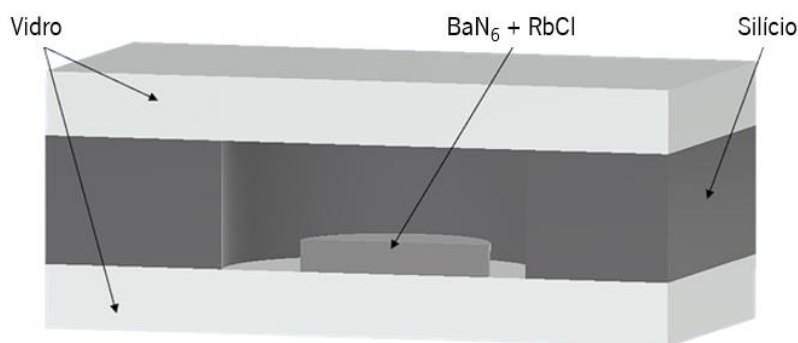
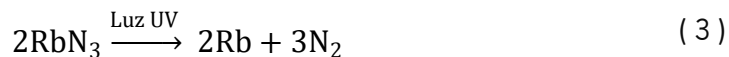


Figura 1.11 - Representação de uma célula de vapor com uma mistura de azida de bário e cloreto de rubídio no seu interior, para encapsulamento de rubídio através de processos químicos.

A fotodecomposição, ou fotólise, é outro processo químico de encapsulamento do metal alcalino, encontrando-se representado na Figura 1.12. A decomposição por radiação ultravioleta trata-se de uma técnica simples e conveniente em processos MEMS. Para este caso, tira-se partido da estabilidade da azida de rubídio (RbN_3) à temperatura ambiente e efetua-se o seu

encapsulamento no interior da célula de vapor, em vácuo. A decomposição da azida é conseguida através de fotólise ultravioleta do composto, com um feixe de luz com um comprimento de onda de 254 nm, formando-se Rb e N₂, segundo a Equação 3:



Com esta técnica é possível a introdução do metal alcalino e do gás tampão em simultâneo, com a desvantagem de o processo ser muito demorado e do material alcalino não se decompor na totalidade [44].

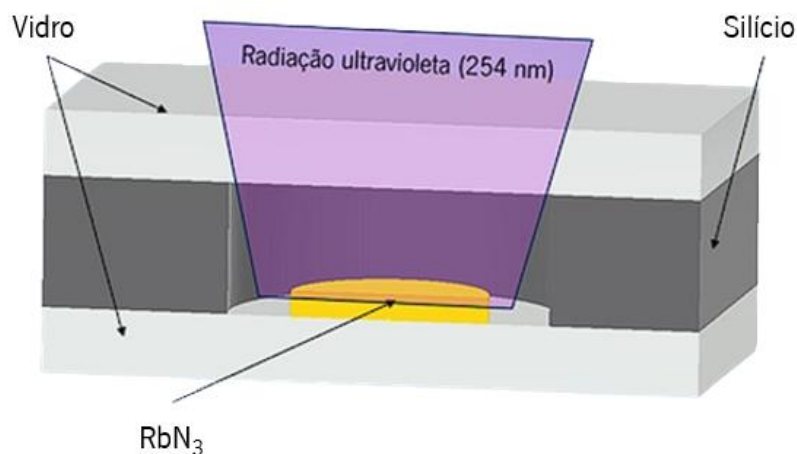


Figura 1.12 - Representação do processo de fotodecomposição de azida de rubídio numa célula de vapor.

Relativamente aos dispensadores no estado sólido, o metal alcalino é dispensado por aquecimento do dispensador a partir de um laser infravermelho focado no mesmo, tal como evidenciado na Figura 1.13. O aumento da temperatura potencia uma reação de redução entre o sal de metal alcalino e agentes redutores. A eficácia da libertação de vapor alcalino é controlada pela potência do laser e pelo tempo de irradiação. O processo deve ser otimizado para evitar que o metal evaporado reaja com resíduos ou acabe por condensar, comprometendo a qualidade da câmara ótica. O uso de coletores não evaporáveis (NEG – *Non-Evaporable Getters*) em conjunto com esta técnica permite a redução de gases residuais provenientes dos processos de ligação e o controlo da pressão de gás tampão presente na célula. Este método possui como vantagens a disponibilidade comercial dos dispensadores e o facto de a ativação do dispensador requerer o uso de um laser infravermelho sem grandes restrições de comprimento de onda. Como desvantagens destacam-se o tamanho do dispensador, a existência de duas cavidades e a

necessidade de manipular os dispensadores individualmente, o que pode ser um obstáculo para a produção em massa [44,50,51].

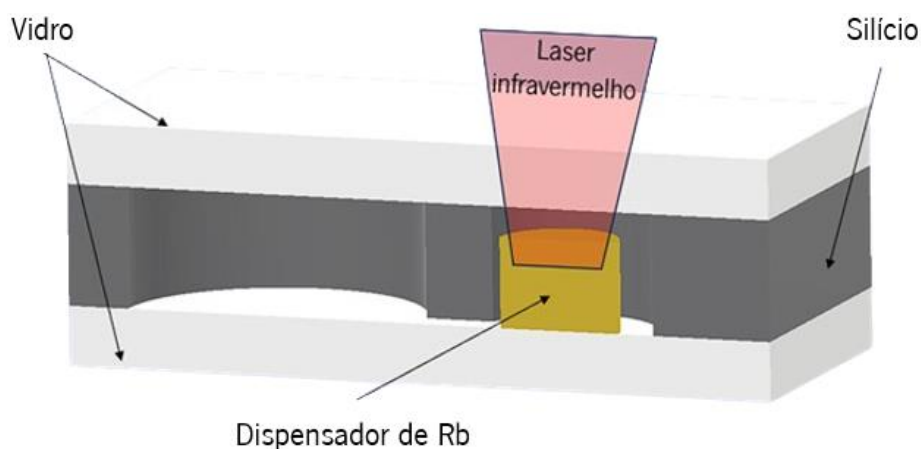


Figura 1.13 - Representação de uma célula de vapor de duas cavidades ligadas por um canal com um dispensador de rubídio.

1.3 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Esta dissertação tem como foco principal a obtenção de uma ligação permanente entre substratos de safira e Si, e o fabrico de um magnetómetro de bombeamento ótico baseado em células de vapor de metais alcalinos.

Uma das desvantagens da utilização de vidro borossilicato no fabrico de células de vapor é o tempo de vida curto do vapor do metal alcalino, que, devido ao seu forte comportamento redutor, reage com as paredes da célula. Uma forma de contrariar esta perda de metal e, assim, aumentar o tempo de vida da célula de vapor, consiste no revestimento das paredes da célula com óxido de alumínio (Al_2O_3), comumente denominado alumina. Neste sentido, surge a possibilidade de se fabricar uma célula de vapor baseada em substratos de safira. Este material é composto por Al_2O_3 , combatendo a problemática do consumo do vapor. Adicionalmente, a safira apresenta excelentes propriedades mecânicas, óticas e físicas. Trata-se de um material de elevada dureza e resistência mecânica, com um largo espectro de transmissão, resistência à corrosão e uma condutividade térmica superior à do vidro, fazendo com que o estado SERF seja mais facilmente atingido pelo aumento da temperatura [48,52].

Desta forma, o presente trabalho visa o fabrico de uma célula de vapor baseada em safira, maioritariamente constituída por Al_2O_3 , tendo por base os seguintes objetivos:

- Estudo da teoria e estado de arte de OPM e dos processos de ligação de substratos de safira e silício;
- Realização da técnica de ligação entre os substratos de Si e safira;
- Variação dos parâmetros de ligação dos substratos;
- Caracterização das ligações obtidas;
- Fabrico de uma célula de vapor baseada em Si e safira.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O presente documento encontra-se dividido em 5 capítulos.

Neste primeiro capítulo são apresentados conceitos associados ao biomagnetismo, como a estrutura do neurónio e o mecanismo que gera o sinal magnético cerebral. De seguida, são introduzidos conceitos teóricos acerca do princípio de funcionamento dos magnetómetros de bombeamento ótico, bem como a descrição das técnicas e materiais envolvidos no fabrico dos mesmos. Por fim, são enunciados a motivação e os objetivos para a elaboração deste trabalho.

O segundo capítulo apresenta o estado da arte dos diferentes tipos de células de vapor existentes, com ênfase nos procedimentos e nos materiais utilizados no seu fabrico. Serão ainda apresentados métodos de ligação de substratos de safira que, apesar de estarem associados a outro tipo de aplicações, são relevantes para este trabalho.

O terceiro capítulo contém as diferentes metodologias adotadas nos trabalhos práticos realizados ao longo da dissertação, desde o fabrico de uma célula de vapor baseada na ligação anódica de silício e borossilicato, as técnicas de deposição de filmes finos e métodos de ligação de substratos de Si e safira, e as técnicas de caracterização.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos trabalhos práticos. É feita uma análise da célula de vapor fabricada, dos diferentes métodos de ligação e deposição de filmes finos adotados, bem como é avaliada a resistência à tração das ligações obtidas.

No quinto capítulo são expostas as principais conclusões relativamente ao trabalho desenvolvido e ainda sugestões para trabalhos futuros.

2 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo serão apresentados diferentes tipos de células de vapor, com ênfase nas técnicas e nos materiais utilizados no seu fabrico. Serão ainda apresentados métodos de ligação de substratos usados noutras aplicações, mas com relevância para o presente trabalho.

2.1 CÉLULAS DE VAPOR

2.1.1 CÉLULAS DE VAPOR PLANARES

A estrutura típica das células de vapor usadas nos OPM corresponde a uma cavidade no substrato de Si na qual os átomos de metal alcalino se encontram confinados, sendo os substratos de vidro ligados às superfícies superior e inferior do Si, ficando a célula selada hermeticamente [53].

O processo de fabrico utilizado por Knappe et al. [54] para obtenção de uma célula de vapor encontra-se esquematizado na Figura 2.1. Este inicia-se com um processo de *wet etching* num substrato de Si (1 mm de espessura), para obtenção de uma cavidade de 1 mm³ de volume, usando hidróxido de potássio (KOH). De seguida, é efetuada a ligação anódica entre o substrato de Si e um substrato com 300 µm de espessura de vidro borossilicato. A ligação anódica foi efetuada com uma temperatura de 300 °C e uma diferença de potencial de 200 V aplicada nos substratos. Os átomos de Rb são depositados na célula por evaporação, através de uma ampola de vidro. Neste processo de encapsulamento do metal alcalino, o Rb é produzido pela reação entre BaN₆ e RbCl. A reação química é controlada por aquecimento da ampola e, à medida que esta aquece, forma-se um aglomerado de metal alcalino na ponta da mesma. Atingido este estado, a ponta é baixada ao nível da cavidade, sendo feita a evaporação do metal para o seu interior. Segue-se um processo de criação de vácuo e inserção de gases tampão na câmara. A última etapa inclui a ligação anódica de outro substrato de vidro para selar a célula de vapor, com os mesmos parâmetros utilizados na primeira ligação anódica. À semelhança deste processo, Griffith et al. [55] obtiveram a célula de vapor da Figura 2.2.

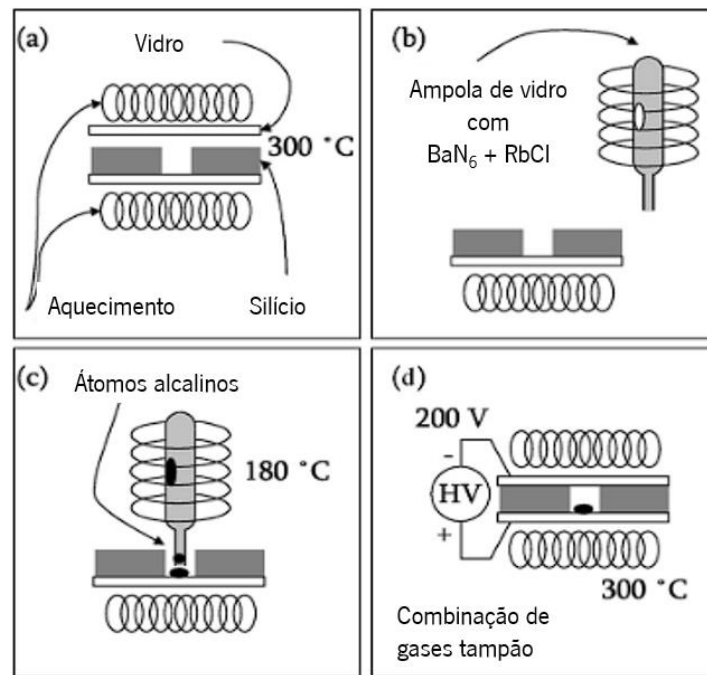


Figura 2.1 – Processo de fabricação de uma célula de vapor adotado por Knappe et al. [54]: (a) os substratos de Si e vidro são sujeitos a uma temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas após primeira ligação anódica; (b) uma mistura de azida de bário e cloreto de rubídio reage dentro de uma ampola de vidro; (c) os átomos de rubídio começam a aglomerar e são difundidos através da abertura da ampola de vidro para o interior da cavidade da célula e (d) a câmara é preenchida com uma mistura de gases tampão. A outra face de vidro é ligada anodicamente ao substrato de Si. Adaptado de [54].

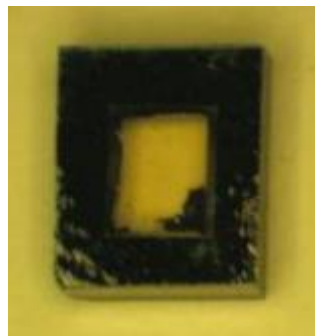


Figura 2.2 - Célula de vapor fabricada por Griffith et al. [55].

Overstolz et al. [56] fabricaram uma célula de vapor similar às anteriores, mas utilizaram um método de encapsulamento diferente. Este envolve a dissolução da azida de rubídio (RbN_3) em água e consequente pipetagem, em condições atmosféricas normais, de pequenas quantidades de RbN_3 dissolvida em cavidades resultantes da corrosão do substrato de Si. A boa solubilidade de RbN_3 em água permite a obtenção de uma concentração molar precisa. Os substratos são ligados através do processo de ligação anódica, sendo as cavidades seladas sob atmosfera de argon (Ar).

O processo de decomposição de RbN_3 ocorre sob irradiação ultravioleta. Os depósitos de RbN_3 são decompostos em Rb metálico e N_2 após irradiação. O N_2 , produto da decomposição, e o Ar que restou do processo de ligação comportam-se como gases-tampão na célula de vapor. Na Figura 2.3 é possível observar-se um conjunto de 332 células de vapor de Rb fabricadas em substratos de Si com 100 mm de espessura. Estas foram obtidas através da ligação anódica de substratos e formação de Rb por decomposição de RbN_3 , provando assim a capacidade do mesmo para fabrico em larga escala. Estas células possuem ainda sistemas integrados como o aquecimento resistivo da célula, sensores de temperatura e bobinas magnéticas, cujas funções são essenciais para o bom funcionamento das células de vapor. Da mesma forma, Pereira et al. [57] desenvolveram um processo de ligação anódica a baixa temperatura (275°C) para evitar a decomposição de RbN_3 durante o processo de ligação.

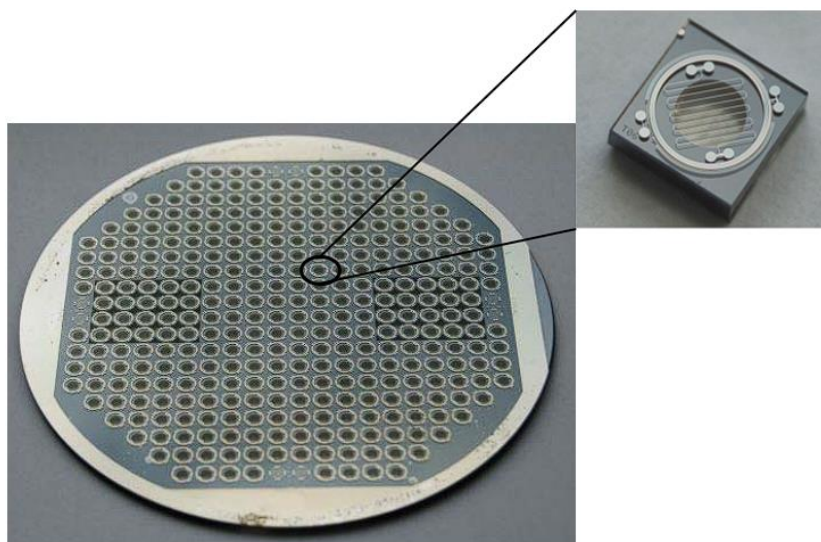


Figura 2.3 – Conjunto de 332 células de vapor de rubídio, com sistemas integrados, fabricadas em substratos de vidro e de Si. Adaptado de [56].

Chen et al. [47] desenvolveram um novo método de encapsulamento e adaptaram o processo de ligação anódica para o efeito. Este método baseia-se no uso de invólucros de cera, mais concretamente parafina, para evitar a oxidação e deterioração do metal alcalino, havendo maior facilidade na transferência para as células de vapor. A célula de vapor é fabricada em vidro e Si através de uma ligação anódica de baixa temperatura num ambiente com N_2 , no caso da segunda ligação Si-vidro. O uso de baixas temperaturas ($< 100^\circ\text{C}$) deve-se à presença do invólucro de parafina no interior da célula, uma vez que esta se degrada com a temperatura. A célula de

vapor ligada é depois aquecida a cerca de 100 °C para libertar os átomos de Rb da parafina. A Figura 2.4 exemplifica o processo de fabrico adotado.

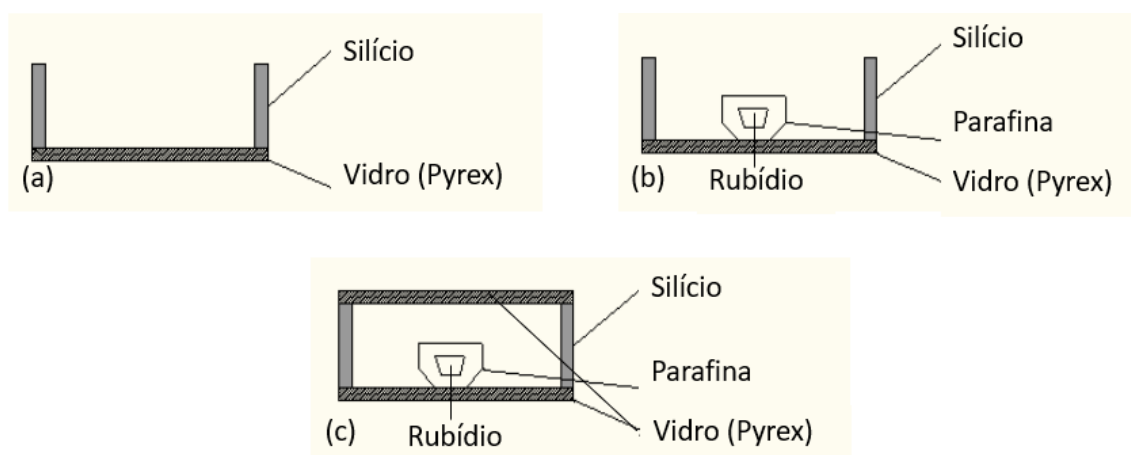


Figura 2.4 - Processo de fabrico de uma célula de vapor adotado por Chen et al. [47]: (a) ligação anódica de um substrato de vidro borossilicato a um substrato de Si; (b) deposição do invólucro de parafina na cavidade da célula de vapor e (c) ligação anódica de baixa temperatura para selar o invólucro no interior da célula.

Karlen et al. [58] apresentaram outra alternativa para o fabrico de uma célula de vapor de Rb. A célula de vapor de Si e vidro borossilicato foi projetada para ter duas cavidades, uma para o preenchimento com uma micropílula dispensadora de metal alcalino e outra para a realização das medições. As cavidades e os microcanais, que permitem a passagem do metal alcalino para a cavidade de medição, são obtidos por corrosão iónica reativa em profundidade (DRIE – *Deep Reactive Ion Etching*). O processo incluiu a colocação de uma micropílula de Rb numa dessas câmaras e, em seguida, a ligação dos substratos de vidro e Si numa atmosfera controlada de gás tampão. O método de ligação utilizado é a termocompressão, envolvendo a difusão de duas camadas de cobre (Cu) sob a influência de calor e de pressão. Os substratos são colocados numa câmara de ligação com gás de formação, na qual se efetua o tratamento de remoção de óxido de cobre (CuO) das superfícies a 350 °C. Trata-se de um procedimento importante, visto que a existência de óxido na interface degrada significativamente a qualidade da ligação [59]. Os substratos são colocados em contacto por remoção de *spacers* e aquecidos até à temperatura de ligação. De seguida, é aplicada uma força de 14 kN nos substratos durante 30 minutos. Por fim, recorre-se a recozimento para potenciar a formação de grãos de Cu na interface de ligação. A Figura 2.5 mostra um esquema simplificado do processo de fabrico adotado por Karlen et al. e uma imagem da célula fabricada.

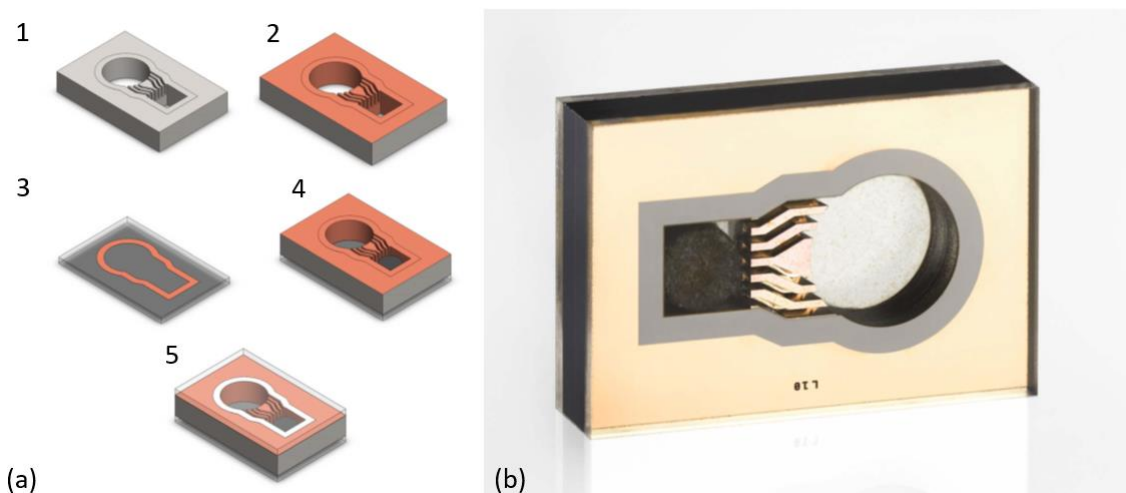


Figura 2.5 - Célula de vapor desenvolvida por Karlen et al. [58]. (a) Esquema simplificado do processo de fabrico: 1 - DRIE das cavidades e dos microcanais; 2 – deposição de uma camada de Cu em ambas as faces dos substratos de Si; 3 – deposição de uma camada de Cu numa das faces de dois substratos de vidro borossilicato; 4 – termocompressão Cu-Cu do primeiro substrato de vidro borossilicato ao substrato de Si e colocação da micropílula na respetiva cavidade; 5 – segundo processo de termocompressão Cu-Cu numa atmosfera de gás tampão. (b) Imagem da célula de vapor finalizada. Adaptado de [58].

Straessle et al. [60] utilizaram um processo de termocompressão a baixa temperatura para fabricar uma célula de vapor de Rb. O método de fabrico é baseado na ligação entre pequenos anéis de índio (In), depositados em sulcos criados nos substratos de Si. Primeiramente, foram fabricadas duas pré-formas de Si e vidro borossilicato. Os sulcos foram obtidos a partir de corrosão por RIE nos substratos de Si, que foram posteriormente ligados anodicamente ao vidro. Uma vez que a adesão do In ao Si é fraca, foi necessário recorrer a uma camada de adesão intermédia composta por uma camada de crómio (Cr) e uma camada de ouro (Au), sendo estas depositadas num processo de *lift-off*. A camada de Au serve como proteção à oxidação do Cr, uma vez que o In não adere nessas condições. As camadas de In são então depositadas nos sulcos das pré-formas através de um segundo processo de *lift-off*, sendo formados anéis com larguras de 200 e 12 μm , e com alturas de 4 e 8 μm . A formação de anéis com diferentes dimensões numa das pré-formas permite a perfuração da fina camada de óxido de índio (In_2O_3) que se forma, dado que a ligação apenas acontece quando há contacto entre In puro. Segue-se uma etapa de DRIE de forma a corroer um orifício em cada uma das pré-formas, nos quais estará presente o metal alcalino, cuja libertação é assegurada pelo aquecimento de um dispensador colocado no interior da célula de vapor. A fase final incluiu a termocompressão das pré-formas, podendo ser efetuada em vácuo ou num ambiente de misturas de gases-tampão, onde a temperatura é elevada até 140

°C e é aplicada uma pressão de 0,4 MPa. A Figura 2.6 ilustra o processo de fabrico adotado por Straessle et al. e uma imagem da célula fabricada.

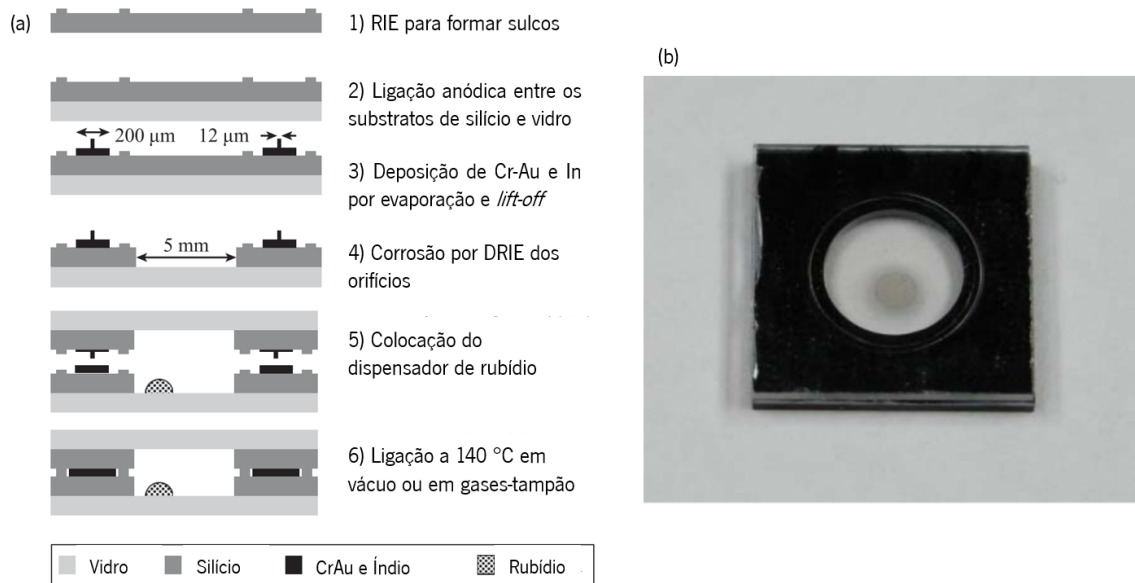


Figura 2.6 – Célula de vapor desenvolvida por Straessle et al. [60]. (a) Esquema do processo de fabrico de uma célula de vapor de rubídio por termocompressão de In e (b) imagem da célula de vapor finalizada. Adaptado de [60].

Lucivero et al. [51] introduziram o fabrico de células de vapor escritas a laser (LWVC). Esta técnica permite a criação de estruturas tridimensionais com reservatórios no interior de substratos transparentes. O processo de fabrico através de escrita a laser envolve várias etapas, exemplificadas na Figura 2.7. Inicialmente, uma fonte de laser de femtossegundo é usada para emitir pulsos de luz ultrarrápidos a 520 nm, a uma taxa de repetição de 1 MHz, definindo-se a geometria da célula e do reservatório de Rb. Após irradiação, o substrato é imerso numa solução aquosa de ácido fluorídrico (HF), a 35 °C, durante 18 horas. A porção de material irradiado é removida seletivamente, resultando na formação de uma estrutura vazia, que dá lugar à câmara de deteção e ao reservatório de Rb no substrato. Após a corrosão, as faces laterais do bloco de vidro são polidas para reduzir as perdas de luz por dispersão, melhorando as propriedades óticas da célula. Por fim, uma pílula de material coletor não evaporável é colocada na cavidade e um substrato de vidro fundido é ligado com *epoxy* de cura UV para selar a célula de vapor. O encapsulamento é realizado num ambiente de N₂ à pressão atmosférica. A ativação é feita através do aquecimento da célula. O material coletor, quando aquecido, liberta Rb e consome N₂, sem

necessidade de criação de vácuo, sendo o Rb introduzido na célula e controlada a pressão do gás tampão simultaneamente [51].

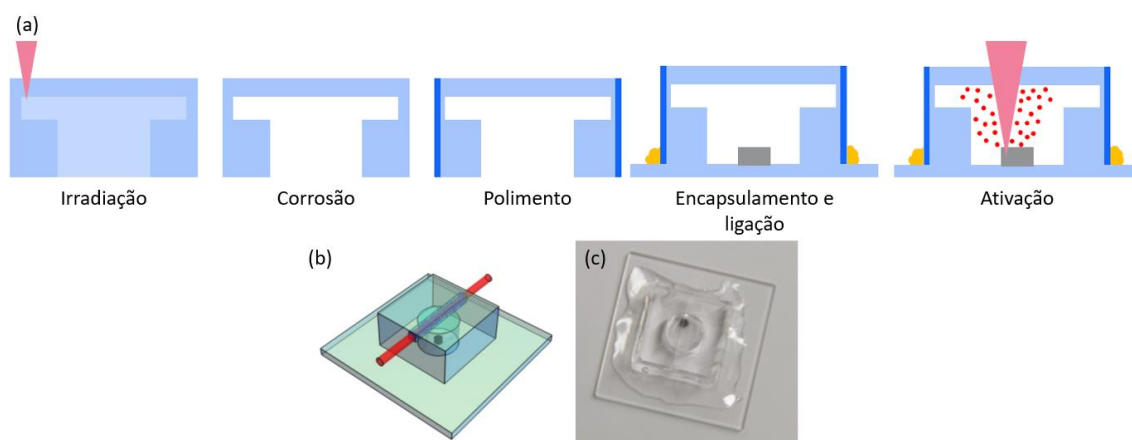


Figura 2.7 - Célula de vapor por escrita a laser de Lucivero et al.[51]: (a) processo de fabrico; (b) modelo da LWVC final e (c) imagem da LWVC após fabrico. Adaptado de [51].

2.1.2 CÉLULAS DE VAPOR ESFÉRICAS

O processo de fabrico de uma célula de vapor esférica adotado por Noor et al. [61], esquematizado na Figura 2.8, começa pela formação de cavidades num substrato de Si a partir de DRIE. De seguida, ocorre uma primeira ligação anódica, à pressão atmosférica, de vidro borossilicato ao substrato de Si com as cavidades. Os substratos são, depois, colocados a alta temperatura, levando o vidro a passar do estado sólido para um estado viscoso. A presença de ar aprisionado no interior das cavidades leva a um aumento da pressão e à formação do formato esférico da célula. O substrato de Si é novamente corroído por DRIE, para criar uma abertura traseira e microcanais, sendo depositada uma camada de alumina por ALD, que serve de revestimento para o interior da célula. Por fim, é colocado um dispensador de Rb no interior da célula e realiza-se outra ligação anódica de um substrato de vidro, também ele revestido com Al_2O_3 , para finalizar o encapsulamento.

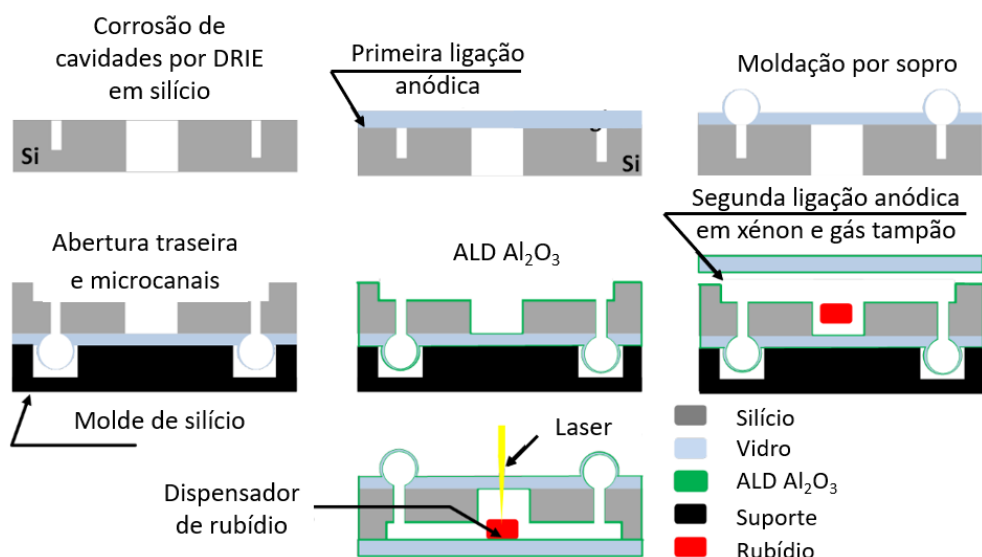


Figura 2.8 - Esquema com o processo simplificado do fabrico de uma célula de vapor por moldação por sopro e ligação anódica. Adaptado de [61].

Ji et al. [62] também estudaram um processo de fabrico de uma célula de vapor esférica, adicionando uma célula planar para fins de comparação. Tal como mostra a Figura 2.9 (a), o procedimento inicia-se com a utilização de DRIE para corroer um substrato de Si e formar uma cavidade cilíndrica, que dá lugar à célula de vapor esférica. Nessa cavidade, é depositada uma quantidade precisa de uma solução aquosa de hidreto de titânio (TiH_2), que funciona como agente formador de espuma, para originar a superfície esférica. De seguida, realiza-se uma ligação anódica entre o substrato de Si corroído e um substrato de vidro borossilicato, ficando a cavidade selada. O posterior aquecimento dos substratos leva ao amolecimento do vidro e à formação de gás no interior da cavidade que, ao expandir, molda o vidro na forma de uma bolha. É realizada uma nova corrosão do substrato de Si por DRIE na parte traseira com o intuito de criar a cavidade para a célula planar e a célula esférica, como também um microcanal para as interligar. Finalmente, é feita a introdução de BaN_6 e RbCl no interior das células. A decomposição que dá origem ao Rb é feita por aumento da temperatura e tem lugar durante a segunda ligação anódica do processo que finaliza, assim, o encapsulamento do metal alcalino, obtendo-se uma célula de vapor conforme o diagrama tridimensional da Figura 2.9 (b).

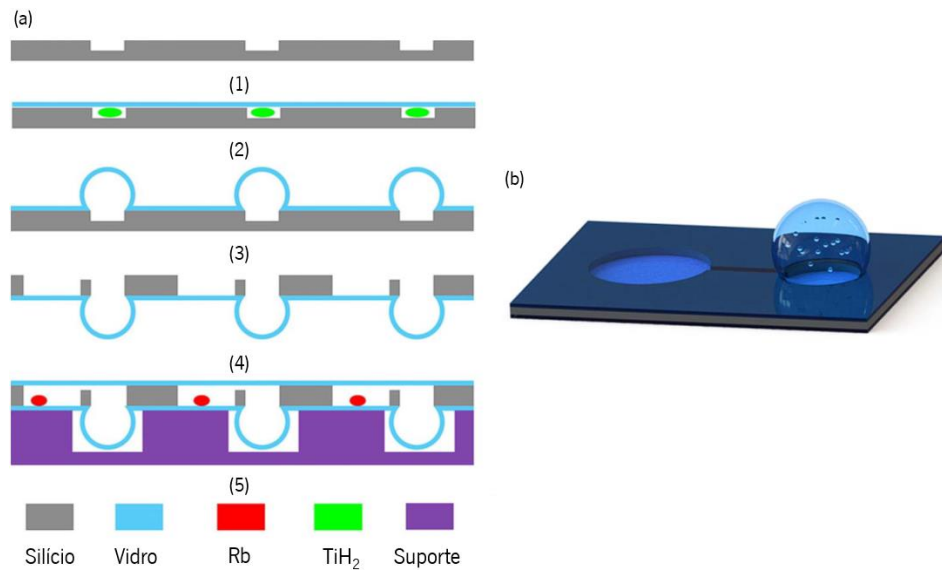


Figura 2.9 – Célula de vapor esférica fabricada por Ji et al.[62]: (a) Esquema do processo de fabrico adotado: 1 – corrosão por DRIE para formar cavidades; 2 – deposição de TiH_2 e ligação anódica; 3 – formação da bolha de vidro por aquecimento dos substratos; 4 – corrosão da parte traseira por DRIE para formar cavidades e microcanais; 5 – colocação da azida de bário e cloreto de rubídio e segunda ligação anódica. (b) Diagrama tridimensional da célula de vapor com uma câmara esférica e uma câmara planar. Adaptado de [62].

Eklund et al. [63] desenvolveram uma técnica de moldação por sopro de vidro para o fabrico de células de vapor esféricas, conforme ilustrado na Figura 2.10 (a). O procedimento inicia-se com a corrosão de um substrato de Si por DRIE, para formar cavidades cilíndricas. Segue-se uma etapa de ligação anódica, com uma tensão aplicada de 600 V a 400 °C, de um substrato de vidro borossilicato ao substrato de Si com as cavidades. Os substratos ligados são colocados num forno a cerca de 850 °C, tornando o substrato de vidro moldável e permitindo que a expansão do ar aprisionado na cavidade crie uma superfície esférica. Depois desta fase, recorre-se a um período de recozimento dos substratos, durante 30 minutos a 560 °C, para reduzir as tensões residuais resultantes do rápido arrefecimento após a formação das esferas. É feita uma nova corrosão por DRIE na parte traseira da célula de vapor para permitir a deposição do metal alcalino, feita por evaporação de Rb a partir do aquecimento de uma ampola com uma solução de BaN_3 e RbCl , à semelhança do processo adotado em [54]. O encapsulamento é feito num ambiente de xénon (Xe) e N_2 , que constituem a mistura de gases tampão, finalizado por uma ligação anódica de um substrato de vidro para selar a célula. Na Figura 2.10 (b) encontra-se uma imagem da célula de vapor obtida por Eklund et al. [63].

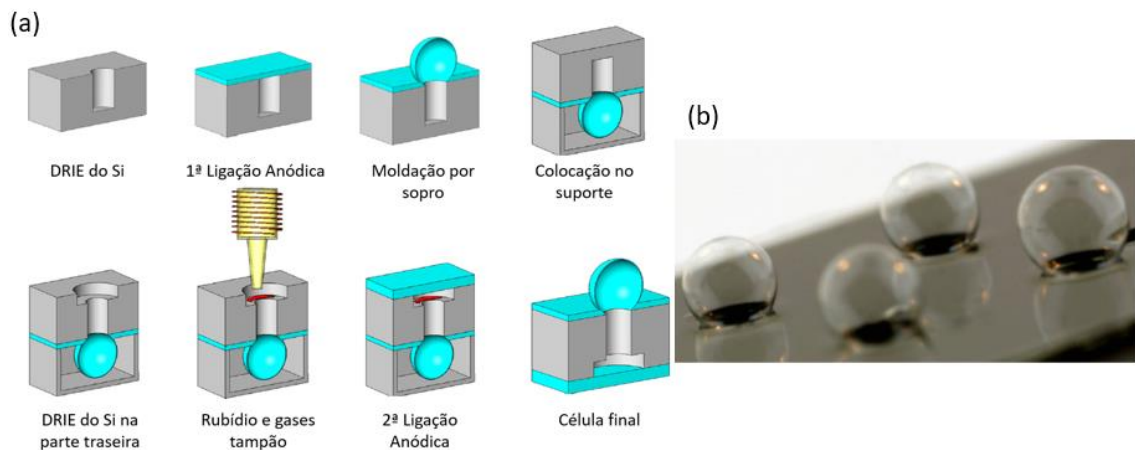


Figura 2.10 - Célula de vapor esférica fabricada por Eklund et al. [63]: (a) Processo de fabrico simplificado e (b) imagem real de um conjunto de células de vapor finalizadas. Adaptado de [63].

Na Tabela 1 encontram-se as técnicas supramencionadas para o fabrico de células de vapor de Rb. A utilização de ligação anódica é, de facto, o método de eleição para o fabrico de células de vapor baseadas em Si e vidro borossilicato. Contudo, como a safira carece das propriedades necessárias para este tipo de procedimento, nomeadamente o elevado teor de iões alcalinos, este fica fora das possibilidades para uma célula de vapor baseada em Si e safira. O processo de moldação por sopro, não sendo possível a ligação anódica, torna-se inviável. Mesmo adotando outro método de ligação existente, o substrato de safira teria de ser elevado a cerca de 1800 °C para se tornar moldável, ultrapassando o ponto de fusão do Si. A escrita a laser, apesar de ser uma possibilidade para o fabrico de uma célula baseada em safira, não será abordada neste trabalho. Para a ligação de Si e safira, resta apenas a técnica de termocompressão. Trata-se de uma das técnicas menos rigorosas em termos de limpeza e qualidade dos substratos, capaz de atenuar certas tensões resultantes de diferenças de coeficiente de expansão térmica, ideal para a ligação entre safira e Si.

Tabela 1 - Resumo das técnicas de fabrico de células de vapor de rubídio.

| Autor | Método de ligação | Obtenção de rubídio | Compatibilidade com safira |
|--------------|---|---------------------------------------|-----------------------------------|
| [55] | Ligação anódica | Pipetagem direta | Não |
| [56] | Ligação anódica | Fotólise RbN_3 | Não |
| [47] | Ligação anódica | Invólucros de parafina | Não |
| [58] | Termocompressão Cu-Cu | Dispensador sólido | Sim |
| [60] | Ligação anódica e termocompressão In-In | Dispensador sólido | Sim* |
| [51] | LWVC e adesivo polimérico | Dispensador sólido | Sim |
| [61] | Ligação anódica e moldação | Dispensador sólido | Não |
| [62] | Ligação anódica e moldação | Reação BaN_6 e RbCl | Não |
| [63] | Ligação anódica e moldação | Pipetagem direta | Não |

*Neste caso, considera-se apenas compatível o processo de termocompressão In-In

2.2 MÉTODOS DE LIGAÇÃO DE SUBSTRATOS DE SAFIRA

Li et al. [64] descrevem um método de ligação direta de safira para fabrico de uma cavidade selada a vácuo para aplicações de altas temperaturas. Os substratos de safira são corroídos para formar cavidades, passando depois por tratamentos de superfície. A ligação direta é realizada em vácuo, com elevada temperatura e pressão aplicada.

O tratamento superficial dos substratos de safira polidos engloba duas etapas. Primeiramente, os substratos de safira são sujeitos a uma limpeza química conforme o método de limpeza padrão RCA (do inglês, *Radio Corporation of America*), que envolve a utilização de uma solução de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), hidróxido de amónia (NH_4OH) e água desionizada para remover contaminantes orgânicos das superfícies [65]. Em seguida, as superfícies dos substratos são ativadas por plasma de O_2 . A ligação direta envolve a aplicação de uma pressão de 14,6 MPa e uma temperatura de 1000 °C durante 2 horas, seguidas de um período de arrefecimento à temperatura ambiente. Na Figura 2.11 é representado um esquema da configuração usada na ligação direta e uma imagem dos substratos após o processo de ligação.

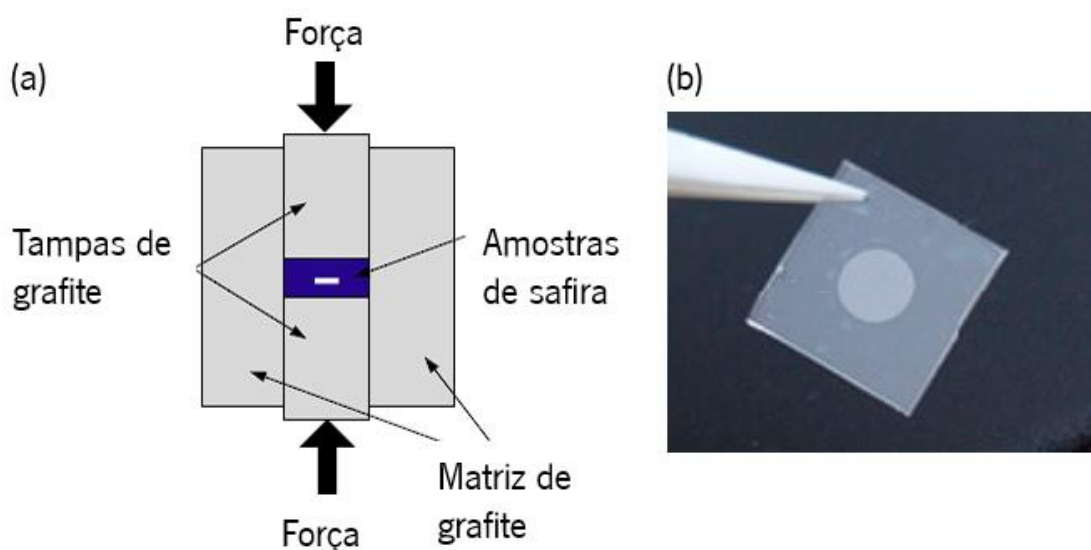


Figura 2.11 – Ligação de substratos de safira adotado por Li et al. [64]: (a) esquema da configuração utilizada no processo de ligação e (b) imagem real dos substratos ligados. Adaptado de [64].

Takeuchi et al. [66] estudaram o método de ligação por ativação de plasma sequencial (SPAB – *Sequential Plasma Activation Bonding*) para unir substratos de safira através de uma camada intermédia de 5 nm de dióxido de silício (SiO_2), depositada por pulverização catódica. No processo de ativação das superfícies, os substratos de safira com SiO_2 são submetidos a plasma

de O_2 , plasma de N_2 e radicais de azoto, sequencialmente. O plasma de O_2 tem como função remover contaminantes e oxidar as superfícies, tornando-as hidrofílicas. A utilização de plasma e radicais de N_2 visa gerar superfícies quimicamente instáveis [67]. Após ativação, os substratos são expostos ao ar ambiente com humidade relativa de 90% para a adsorção física e química de água na superfície, seguindo-se um período de recozimento de 2 horas a 200 °C. A deposição de SiO_2 nas superfícies permite a formação de oxinitretos reativos (SiO_xN_y) na interface de ligação, que contribuem positivamente para a ligação, ao contrário dos nitretos de alumínio que se formam na interface de substratos de safira ligados sem qualquer camada intermédia [68].

No estudo desenvolvido por Li et al. [69] é apresentado um método de ligação de substratos de Si à temperatura ambiente, mediado por camadas de alumina, da qual é constituída a safira. O processo encontra-se esquematizado na Figura 2.12. Este inicia-se com a deposição de uma camada de Al_2O_3 com 10 nm de espessura por deposição de camada atómica (ALD – *Atomic Layer Deposition*). A seguir, é feita a ativação das superfícies com plasmas de O_2 e N_2 . Para finalizar, é realizado o recozimento dos substratos durante 8 horas a 330 °C, após ligação manual dos substratos à temperatura ambiente.

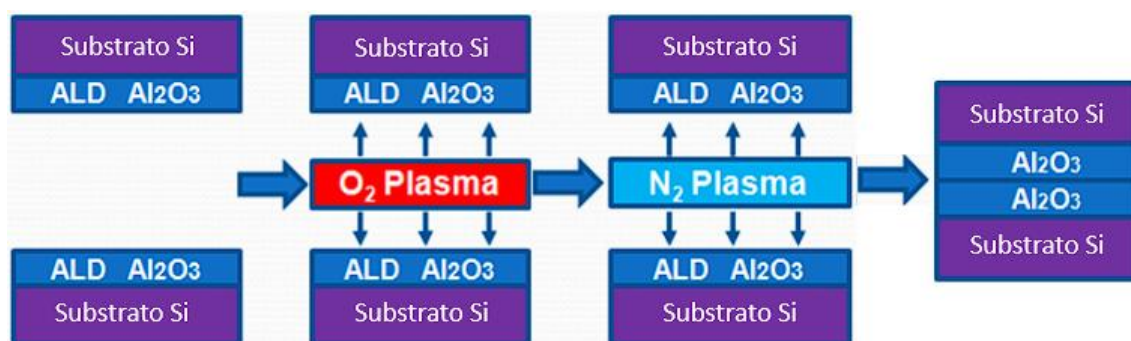


Figura 2.12 - Esquema do processo de ligação utilizando camadas de alumina depositadas por ALD. Adaptado de [69].

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são descritas as metodologias adotadas para o fabrico de duas células de vapor de Rb em Si e vidro borossilicato e na realização de testes de ligação entre substratos de safira e Si, bem como outras técnicas associadas a este processo.

3.1 TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO

3.1.1 MICROSCOPIA ÓTICA

Os microscópios óticos utilizam uma série de lentes de vidro (óticas) para ampliar pequenos elementos nas amostras. A configuração básica do microscópio ótico consiste numa ocular localizada perto do olho do observador e numa lente objetiva colocada perto da superfície da amostra, de acordo com as representações da Figura 3.1. A amostra é normalmente montada numa plataforma e iluminada por uma fonte de luz branca difusa, cujo comprimento de onda varia entre 390 e 760 nm (na gama do visível), tornando assim o microscópio ótico incapaz de identificar detalhes inferiores a 0,2 μm [70,71]. As imagens de um microscópio ótico podem ser captadas por câmaras sensíveis à luz [72]. A microscopia ótica é uma técnica comumente utilizada para a análise de falhas. É considerada uma das técnicas de inspeção mais básicas e os microscópios óticos são geralmente baratos, práticos e fáceis de utilizar [73].

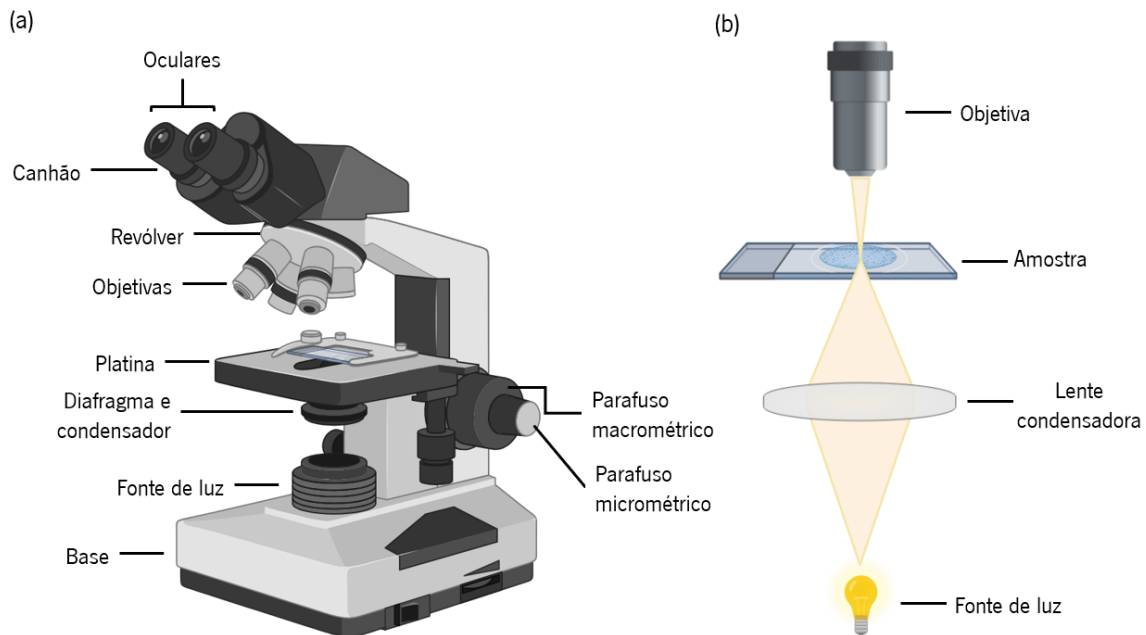


Figura 3.1 - Representação esquemática da técnica de microscopia ótica. (a) Diagrama legendado de um microscópio ótico e (b) princípio de funcionamento.

3.1.2 PERFILOMETRIA DE CONTACTO

O perfilômetro é utilizado para determinar a topografia da superfície de uma amostra sólida. Ao seguir as alterações da superfície utilizando um perfilômetro, é possível determinar a rugosidade da superfície e criar imagens morfológicas das amostras. A perfilometria de contacto trata-se de uma técnica mecânica na qual uma sonda metálica fina (ou estilete), verticalmente em contacto com uma amostra, é movida lateralmente através da superfície da mesma com uma distância e força de contacto específicas. O diâmetro da sonda na sua extremidade é o fator limitante da resolução do aparelho. As variações da superfície, monitorizadas pelos deslocamentos verticais do estilete, são medidas em função da posição para obter o perfil da superfície da amostra [74–77]. A Figura 3.2 apresenta um esquema do processo de perfilometria.

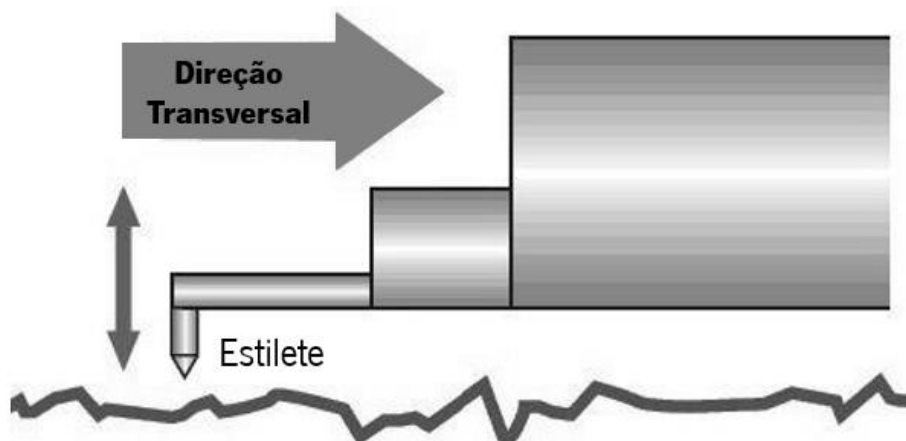


Figura 3.2 - Esquema do processo de perfilometria de contacto. Adaptado de [77].

3.1.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração é um método de caracterização essencial na compreensão do comportamento dos materiais [78]. É efetuado através da aplicação de forças de tração unidirecionais, contínuas e crescentes num eixo da amostra até à sua rutura, medindo-se a capacidade de um material suportar uma tensão (força por unidade de área) [79,80]. O ensaio de tração é um processo destrutivo que produz diagramas de tensão-deformação utilizados para determinar o módulo de Young, bem como fornece informações sobre a resistência à tração, o limite de elasticidade e a ductilidade do material [81–83]. Na Figura 3.3 encontra-se um esquema da configuração de um ensaio de tração e um exemplo de um diagrama tensão-deformação.

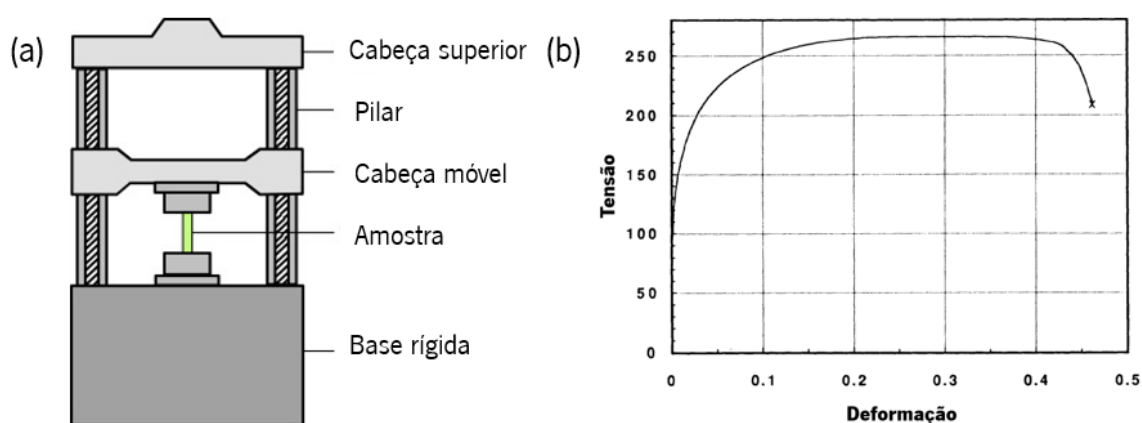


Figura 3.3 - Principais elementos de um ensaio de tração. (a) Representação esquemática do equipamento de ensaio de tração e (b) exemplo de uma curva tensão-deformação. Adaptados de [84] e [82], respetivamente.

As propriedades de tração são medidas durante o desenvolvimento de novos materiais e processos, de modo que diferentes materiais e processos possam ser comparados. A resistência de um material é frequentemente a principal preocupação. A resistência de interesse pode ser medida em termos da tensão necessária para causar uma deformação plástica apreciável ou da tensão máxima que o material pode suportar [82]. Para o caso em estudo, este tipo de teste foi utilizado para aferir a resistência das ligações obtidas.

3.2 FABRICO DE CÉLULAS DE VAPOR DE RUBÍDIO POR LIGAÇÃO ANÓDICA

Na fase preliminar desta dissertação de mestrado foram fabricadas duas células de vapor de Rb em Si e vidro borossilicato. A diferença entre as mesmas corresponde ao isótopo de Rb utilizado: numa célula foi usado o isótopo rubídio-85 (^{85}Rb) e noutra o isótopo rubídio-87 (^{87}Rb). O método de fabrico tem por base a técnica de ligação anódica, de acordo com o procedimento adotado em [57], num ambiente de sala-limpa.

Os substratos de Si usados apresentam dimensões de 10 x 10 mm², superfície polida e orifícios com 3 mm de diâmetro obtidos por micromaquinagem a laser, provenientes de *wafers* de Si do tipo-p com 1000 µm de espessura. Antes do processo de ligação, estes foram banhados em ácido (*Silox Vapox III*) para garantir a eliminação do SiO₂ presente na superfície, uma vez que este constitui uma camada isolante que prejudica o processo de ligação anódica. Os substratos de Si foram mantidos na solução ácida durante cerca de 15 minutos e depois lavados com álcool isopropílico (IPA – *IsoPropyl Alcohol*) antes de serem sujeitos a um banho ultrassónico em acetona a 40 °C, durante 20 minutos. Terminado este processo, procedeu-se novamente à passagem dos substratos por IPA e à secagem com jato de N₂, ficando a superfície livre de contaminantes e com rugosidade reduzida, fatores importantes para a minimização de defeitos durante o processo de ligação.

Nos substratos de vidro foi previamente depositada uma fina camada de alumina (aproximadamente 21 nm de espessura) numa das faces, pela técnica de deposição de camada atómica melhorada por plasma (PEALD - *Plasma Enhanced ALD*). Estes possuem dimensões de 20 x 20 mm², com uma espessura de 525 µm. O processo de limpeza destes substratos foi semelhante ao dos substratos de Si, com a exceção da utilização da solução ácida.

A primeira ligação anódica foi realizada numa *hotplate* para aplicação e controlo de temperatura, com auxílio de duas placas de grafite (cátodo e ânodo), uma fonte de alimentação DC, um multímetro e um transformador, de acordo com o esquema elétrico da Figura 3.4 e a configuração da Figura 3.5.

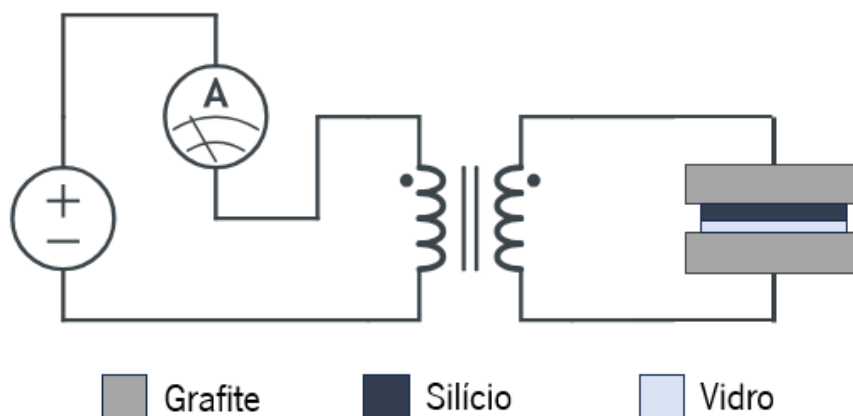


Figura 3.4 - Esquema do circuito elétrico do processo de ligação anódica.

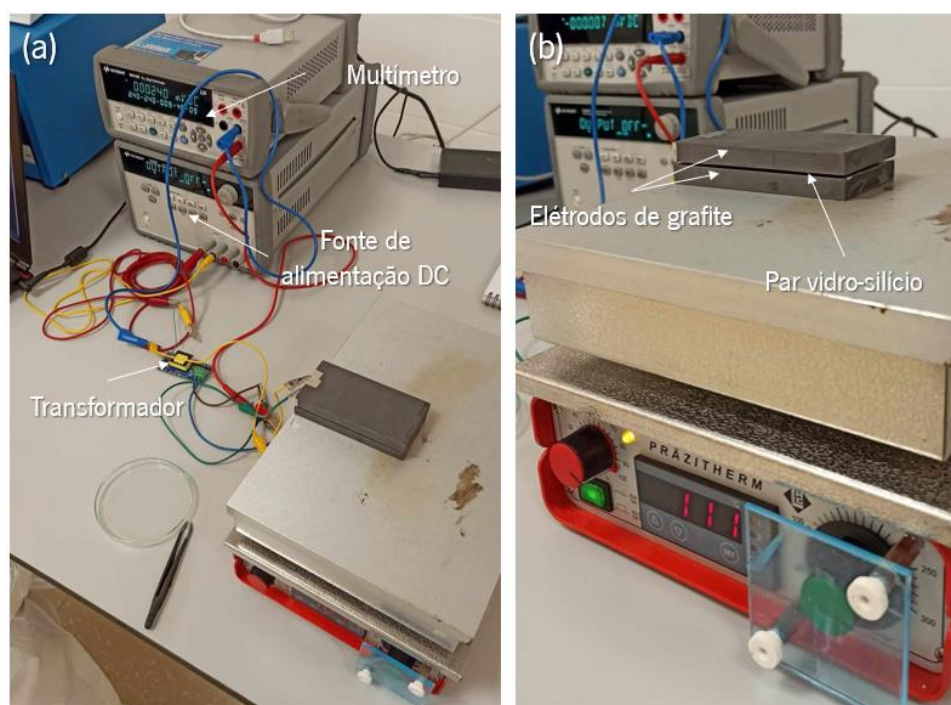


Figura 3.5 - Configuração utilizada para a realização da primeira ligação anódica das células de vapor.

Os substratos são aquecidos até uma temperatura de 275 °C e, durante 25 minutos, são submetidos a uma tensão de 1000 V. Terminado o processo, os substratos são arrefecidos e o excesso de vidro é removido por um processo de corte no *dicer* Disco DAD 2H/6T.

Antes da segunda ligação anódica, foi efetuada a limpeza dos substratos, à semelhança do processo de limpeza mencionado anteriormente, sem a etapa da solução ácida. De seguida, foram depositados 6 μL de uma solução aquosa de RbN_3 no orifício dos substratos de Si e vidro já ligados, através de uma micropipeta. Seguiu-se um período de evaporação da solução de RbN_3 , sendo a pré-forma da célula de vapor com a solução depositada aquecida numa *hotplate* para eliminação da água.

A segunda ligação anódica é efetuada em vácuo, com uma pressão de aproximadamente 10^{-7} mbar, para garantir uma atmosfera controlada no interior da célula de vapor. Foi utilizada uma câmara de vácuo com os substratos dispostos de acordo com a Figura 3.6. A pré-forma de Si e vidro é colocada em contacto com a tampa metálica da câmara juntamente com o substrato de vidro a ligar, rodeada por um conjunto de quatro agulhas metálicas posicionadas numa *wafer* de vidro, todas elas em contacto apenas com o substrato de Si, garantindo que a corrente flui no sentido correto. A segunda ligação anódica é efetuada num período de 25 minutos, à temperatura de 275 °C e com uma tensão de 1000 V. Terminado o processo de ligação, a célula é arrefecida e excesso de vidro é cortado no *dicer*.

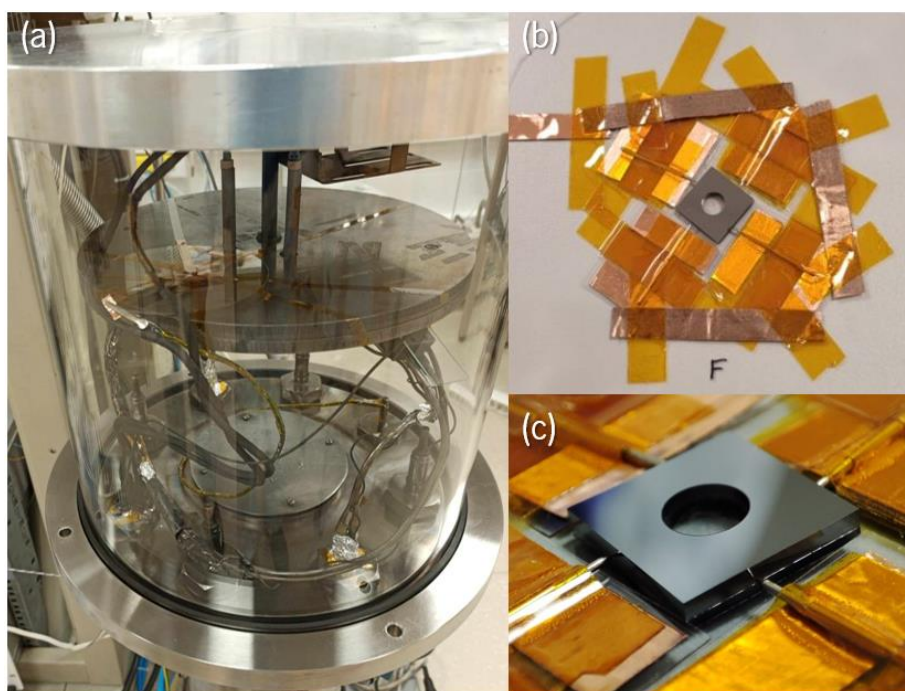


Figura 3.6 – Configuração utilizada na segunda ligação anódica da célula de vapor. (a) Câmara de vácuo com a pré-forma na tampa metálica, (b) disposição da pré-forma e das agulhas metálicas e (c) contacto entre as agulhas e o substrato de Si.

A última etapa de fabrico das células de vapor consiste na obtenção do vapor de Rb e do gás-tampão. Isto é feito através da exposição das células a radiação ultravioleta no equipamento UVP CL-1000 UV Crosslinker, como mostra da Figura 3.7. Perante luz ultravioleta com um comprimento de onda de 254 nm e uma energia de aproximadamente 1 mJ/cm², a azida de Rb foi decomposta durante 8 ciclos de 16 horas, perfazendo um período total de 128 horas. No final de alguns dos ciclos de exposição, foram obtidas imagens microscópicas com o objetivo de acompanhar o processo de decomposição.

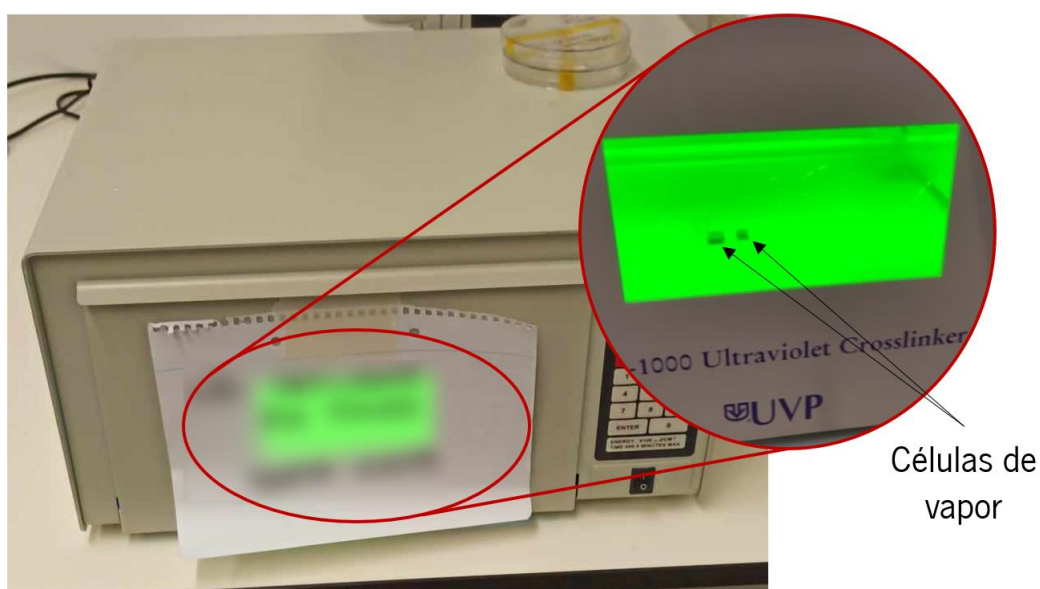


Figura 3.7 - Câmara de exposição UVP CL-1000 UV Crosslinker usada para a decomposição da azida de rubídio.

3.3 LIGAÇÃO DIRETA DE SUBSTRATOS DE SAFIRA E SILÍCIO POR PLASMA DE RIE

A primeira abordagem adotada para a ligação direta de substratos de safira e de Si foi a ativação das superfícies através de plasma de O₂ por RIE. O processo inicia-se com a limpeza das superfícies dos substratos através de um conjunto de passos. Primeiramente, é usada acetona para a limpeza mecânica das superfícies, com o objetivo de remover resíduos orgânicos. De seguida, os substratos são banhados com água desionizada e IPA, de forma alternada. Os substratos são então colocados num banho ultrassónico de acetona durante 20 minutos, a uma temperatura de 40 °C. A limpeza termina com uma nova passagem por água desionizada e IPA. Após limpeza dos substratos, estes são colocados no interior da câmara de RIE, que se encontra

representada na Figura 3.8. Foi gerado plasma com uma potência de 200 W, e com fluxos de O_2 de 30, 40 e 50 mL/min, que equivalem a 27, 33 e 37 Pa, respetivamente. As amostras foram expostas a plasma por períodos de 60, 120, 180, 240 e 300 segundos. Após serem retiradas do equipamento, os substratos foram postos em contacto e pressionados por uma prensa desenhada e fabricada por manufatura aditiva por períodos de 5 minutos, de modo a garantir o contacto íntimo entre as superfícies.



Figura 3.8 - Equipamento de RIE usado para ligação direta, com plasma de O_2 .

3.4 LIGAÇÃO DIRETA DE SUBSTRATOS DE SAFIRA E SILÍCIO POR PLASMA DE ALD

Numa outra tentativa de ligação direta de substratos de safira e Si foram realizados testes de ligação direta com ativação por plasma das superfícies. Para este efeito, foi utilizado o equipamento de ALD para gerar plasma de O_2 e de N_2 .

O procedimento inicia-se com a limpeza dos substratos de safira e de Si. O processo de limpeza incluiu uma fase de limpeza mecânica, na qual se utiliza papel com acetona para o efeito. De seguida, procede-se a um período de limpeza em banho ultrassónico, com os substratos imersos em acetona a uma temperatura de 40 °C, com o objetivo de remover resíduos orgânicos das superfícies. Após limpeza, procedeu-se à ativação por plasma na câmara de vácuo do

equipamento de ALD. Os substratos de Si e de safira foram expostos simultaneamente durante 60, 120 e 180 segundos a um plasma de O_2 com uma pressão de 30 Pa, um fluxo de 30 SCCM (*standard cubic centimeters per minute*) e uma potência de 200 W.

Outra abordagem para a ligação direta dos substratos consiste na deposição de uma camada fina de SiO_2 na superfície do substrato de safira. Desta forma, o processo de ligação direta passa a ser entre duas superfícies de Si, potenciando a criação de ligações. Um filme fino de 5 nm de espessura foi depositado no substrato de safira por PEALD. A deposição de SiO_2 foi feita a 50 °C com plasma de O_2 , num fluxo de 200 SCCM e uma pressão de 20 Pa. No total, o processo de deposição necessitou de 38 ciclos para atingir a espessura desejada, equivalendo a uma taxa de deposição de 1,31 Å/ciclo.

À semelhança do procedimento anterior, os substratos foram limpos e, de seguida, expostos a plasma de O_2 e N_2 para se realizar a ativação por plasma das superfícies. Os substratos foram sujeitos a 60 s de plasma de O_2 e de plasma de N_2 , separadamente (30 Pa, 30 SCCM, 200 W). Para terminar o processo, as amostras são colocadas num forno em atmosfera ambiente durante 1 hora às temperaturas de 200 e 300 °C. O interior do forno foi aquecido a uma taxa de 5 °C/min com um caudal de água de 3 L/min. Os equipamentos utilizados para o efeito encontram-se ilustrados na Figura 3.9.

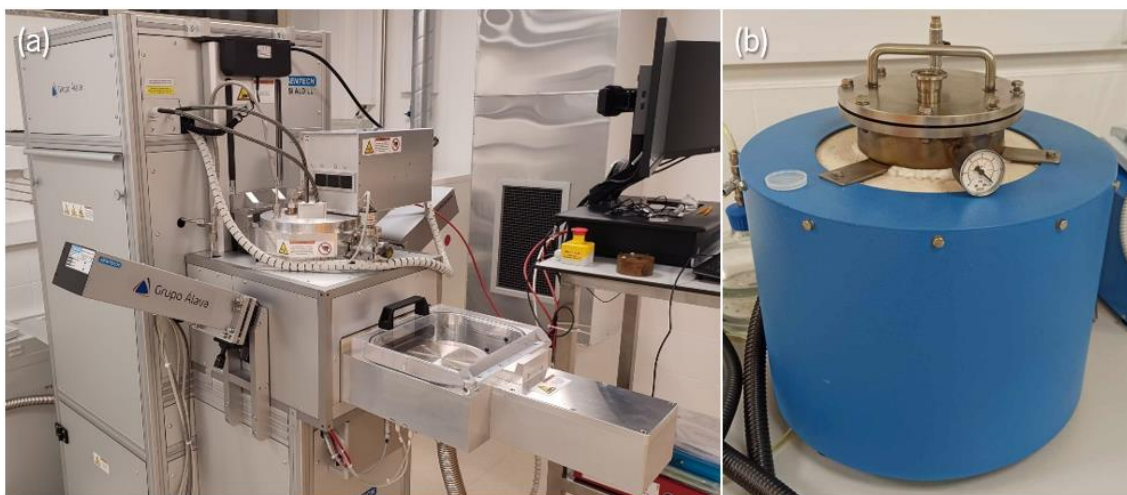


Figura 3.9 - Equipamentos utilizados no processo de ligação direta com plasma de O_2 e N_2 . (a) Equipamento de ALD e (b) forno.

3.5 TERMOCOMPRESSÃO

A termocompressão representa outra técnica de ligação de substratos de silício e safira. De todos os metais disponíveis para a realização da termocompressão, optou-se pela utilização do In. O facto de se tratar de um metal com um ponto de fusão relativamente baixo (156,6 °C) torna-o adequado para a aplicação, pois reduz a complexidade do procedimento e evita a degradação do metal alcalino durante a ligação. A Tabela 2 reúne um conjunto de procedimentos que usaram o In para a ligação de substratos, com os respetivos parâmetros do processo de ligação.

Tabela 2 - Diferentes procedimentos de termocompressão de In e as respetivas características do processo.

| Referência | Camada de adesão | Camada de In (µm) | Temperatura de ligação (°C) | Pressão de ligação (MPa) | Tempo (min) |
|-------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| [85] | Cr | 2 - 8 | 60 - 140 | 0,8 | 10 - 90 |
| [86] | Cr | 3,2 | 140 | 0,8 | 30 |
| [87] | CrAu | 4 - 8 | 140 | 0,4 | 30 |
| [60] | Cr | 4 - 8 | 140 | 0,4 | 30 |

Com base na informação reunida, as camadas de adesão variam entre Cr e uma combinação de Cr e Au (CrAu), e as espessuras de In variam entre 2 e 8 µm. As temperaturas de ligação aplicadas oscilam entre 60 e 140 °C, com ênfase nos 140 °C, temperatura ligeiramente abaixo do ponto de fusão do In. A pressão de ligação varia entre 0,4 MPa a 0,8 MPa, com tempos de processamento entre 10 e 90 minutos, com preferência para períodos de 30 minutos. Estes parâmetros refletem a diversidade de abordagens na otimização do processo de termocompressão de In.

3.5.1 FOTOLITOGRAFIA PARA DEPOSIÇÃO PADRONIZADA DE ÍNDIO

A simples deposição de In nas superfícies dos substratos revela-se insuficiente devido à presença da camada de In_2O_3 que se forma no filme de In, impedindo a difusão de metal entre as camadas depositadas. Assim, para facilitar a quebra da camada de óxido e para que haja contacto direto entre In puro entre as camadas dos substratos, optou-se por realizar um processo litográfico para padronizar a deposição do metal. Na Figura 3.10 é possível observar-se o padrão desenhado, obtido a partir do programa KLayout 0.28.17, que corresponde a um conjunto de seis anéis de 200 μm de comprimento, separados por espaçamentos de 200 μm . Desta forma, grande parte da superfície fica coberta com In após deposição, uma vez que o centro do substrato fica reservado para o caminho ótico, não contribuindo para a ligação dos substratos.

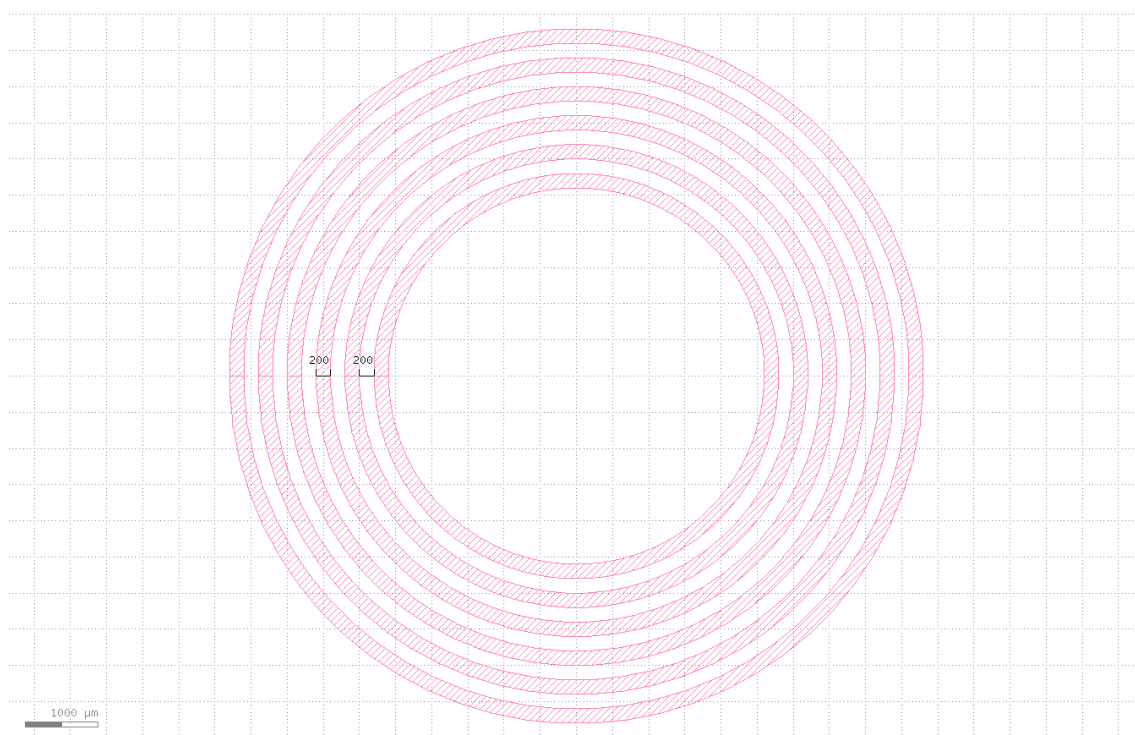


Figura 3.10 - Padrão de seis anéis desenhado no software KLayout.

O processo litográfico compreende várias fases. Com o objetivo de otimizar este processo, foi usado um substrato de Si coberto de SiO_2 , com dimensões de 7,5 x 3 mm. Inicialmente foi feita a limpeza mecânica do substrato com acetona, seguida de uma passagem por água desionizada, IPA e, novamente, água desionizada. O substrato foi então colocado num banho ultrassônico de acetona durante 20 minutos, à temperatura de 40 °C. Mais uma vez, terminado este processo de limpeza, o substrato foi limpo com água desionizada e IPA, alternadamente, à semelhança do

procedimento mencionado anteriormente. Terminada a limpeza do substrato, este foi mantido durante 20 minutos a temperatura de 110 °C, com objetivo de preparar a superfície para a deposição de *photoresist*, que foi retirado do arrefecimento 30 minutos antes da sua utilização. O aquecimento do substrato mostra-se necessário para que ocorra a dessorção de água da superfície e para que as ligações OH presentes em superfícies oxidadas se quebrem, tornando-se mais hidrofóbica, promovendo o molhamento e a adesão. O passo seguinte consiste na colocação do substrato no *spin-coater* e na deposição de cerca de 4 mL do *photoresist* positivo AZ 4562, da MicroChemicals GmbH. Após a deposição, o processo de *spin-coating* compreende mais três fases: *spin-up*, *spin-off* e evaporação. A fase de *spin-up* consiste no espalhamento uniforme do *photoresist* por todo o substrato, através da força centrífuga. Com uma rampa de 1910 rpm/s, o substrato foi mantido a 2500 rpm durante 8 segundos. Terminada esta fase, iniciou-se, consecutivamente, a fase de *spin-off* que, com uma rampa de 1920 rpm/s, sujeitou o substrato a uma rotação de 4000 rpm durante 22 segundos. Nesta fase ocorre a remoção de *photoresist* pelas bordas, obtendo-se um filme fino e uniforme. Por fim, o substrato é retirado do aparelho e prossegue-se com a fase de evaporação, na qual ocorre a solidificação do *photoresist* por evaporação do solvente (45 minutos). De seguida, o substrato é mantido a uma temperatura de 110 °C por 10 minutos. Este aquecimento ajuda na remoção de solvente remanescente, na estabilização do filme através da promoção da polimerização e na melhoria da adesão. Por fim, o substrato é sujeito a um período de reidratação de 30 minutos. Este passo ajuda a restaurar a humidade perdida durante o aquecimento, a fim de facilitar a absorção de luz UV durante a exposição. Serve, também, para melhorar a adesão do *photoresist* e aliviar a tensão interna resultante da perda de solvente e humidade, evitando-se a quebra do filme [88].

A exposição do filme foi realizada no dispositivo μ MLA da Heidelberg Instruments, um equipamento de litografia de escrita direta (DWL – *Direct-Write Lithography*). A exposição foi realizada com uma energia de exposição de 290 mJ/cm² e um *defocus* de 10.

Por fim, para revelar o *photoresist* afetado pela exposição UV, foi efetuada uma fase de *development* do substrato, através da submersão do substrato num recipiente com o *developer* AZ MIF 726, da MicroChemicals GmbH. Foram necessários 4 minutos e 30 segundos de agitação manual para que todo o filme exposto fosse retirado do substrato.

Terminado todo o processo litográfico, procedeu-se à caracterização do padrão obtido, com o objetivo de averiguar se as dimensões estavam de acordo com o esperado. Para tal, utilizaram-se os microscópios Nikon Eclipse L200N e Leica M80 para a obtenção de imagens e medições

das estruturas e foi usado o perfilômetro Veeco Dektak 150 para analisar as dimensões (altura e comprimento) das estruturas criadas.

Para efeitos de *lift-off*, foi utilizado o dissolvente AZ 100 Remove, também da MicroChemicals GmbH. Com o auxílio de um agitador magnético, os substratos foram imersos no dissolvente a uma temperatura de 80 °C até ser removido todo o material excedente. A integridade dos anéis foi verificada por microscopia ótica e perfilometria de contacto.

3.5.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS ATRAVÉS DE EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELETRÕES

Para o processo de ligação por termocompressão foi necessário efetuar a deposição de filmes finos de Cr e de In através do processo de evaporação por feixe de elétrons. A evaporação por feixe de elétrons (do inglês *electron beam evaporation*) trata-se de um processo de deposição física de vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*) que utiliza a emissão térmica de elétrons de um filamento para aquecer a fonte do material que se pretende depositar, até que este evapore e precipite para o substrato que se pretende cobrir. É utilizado um campo magnético para direcionar o feixe de elétrons para um cadinho onde se encontra o material [89,90]. A configuração utilizada assemelha-se ao esquema da Figura 3.11.

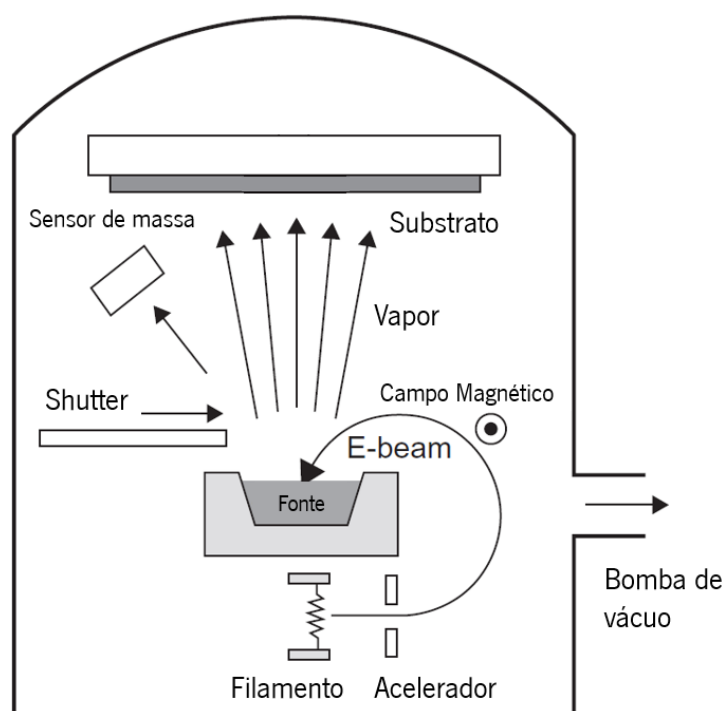


Figura 3.11 - Esquema da configuração utilizada para a evaporação por feixe de elétrons.

O filme de Cr foi depositado com uma espessura de 50 nm, que funciona como camada de adesão ao substrato. Os parâmetros de deposição foram os seguintes: pressão de 7×10^{-6} mbar, diferença de potencial de 7kV e intensidade de corrente de 30 mA, correspondendo a uma taxa de deposição de 1 Å/s. Procedeu-se, também, à deposição de uma camada de In, material responsável pela ligação dos substratos. A pressão na câmara foi de $6,5 \times 10^{-6}$ mbar, com uma diferença de potencial de 7 kV e intensidades de corrente entre 30 e 40 mA, tendo-se obtido taxas de deposição de 70 Å/s e 130 Å/s. As elevadas taxas de deposição afetam a uniformidade e rugosidade dos filmes finos que, apesar de não constituírem um problema para o processo de termocompressão, dificultam a medição da espessura dos mesmos. As camadas de Cr e In foram depositadas consecutivamente, no mesmo ciclo de vácuo. Desta forma, previne-se a formação de óxido de crómio (Cr_2O_3) na camada de adesão, ao qual o In não seria capaz de aderir [85]. Na Figura 3.12 encontra-se representada a disposição dos substratos para cada uma das deposições mencionadas.

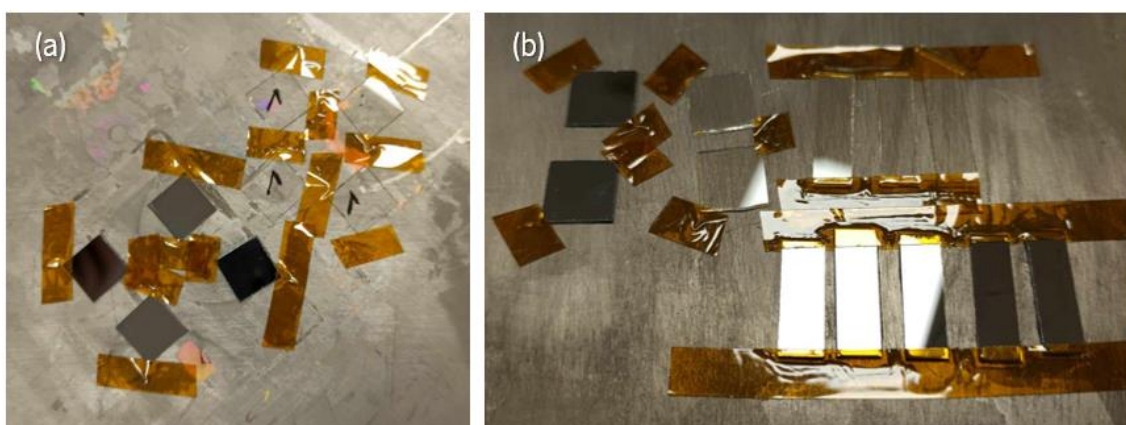


Figura 3.12 – Disposição dos substratos de safira e Si no *shutter* antes da deposição. (a) Substratos para camadas depositadas a 70 Å/s e (b) 130 Å/s.

Efetuaram-se novas deposições do par de metais, mas com novos granulados de In da *Kurt J. Lesker Company* (com a referência EVMIN40EXED). Com os mesmos parâmetros de pressão, diferença de potencial e intensidade de corrente foi possível obterem-se taxas de deposição de 1,5 Å/s a 4,3 Å/s. Com estas novas taxas mais reduzidas esperava-se obter filmes de maior qualidade, beneficiando o processo de termocompressão.

3.5.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS ATRAVÉS DE EVAPORAÇÃO TÉRMICA

A evaporação térmica é um método de deposição física de vapor para revestir substratos com filmes finos onde o material alvo se evapora em vácuo devido à alta temperatura. O material emitido a partir da fonte aquecida condensa no substrato frio, formando-se, então, o filme fino [91]. O vácuo, preferencialmente inferior a 10^{-4} Pa, favorece a evaporação do metal e o seu transporte para o substrato [92]. A taxa de evaporação é determinada pela pressão de vapor do material de origem à temperatura de evaporação. Os materiais de origem são evaporados por um filamento ou barco aquecidos resistivamente, geralmente feitos de metais refratários como o tungstênio (W), molibdênio (Mo) ou tântalo (Ta), com ou sem revestimentos cerâmicos. Cadinhos como os de grafite ou Al_2O_3 são usados com aquecimento indireto [93]. Uma possível configuração de um sistema de evaporação térmica encontra-se representada na Figura 3.13.

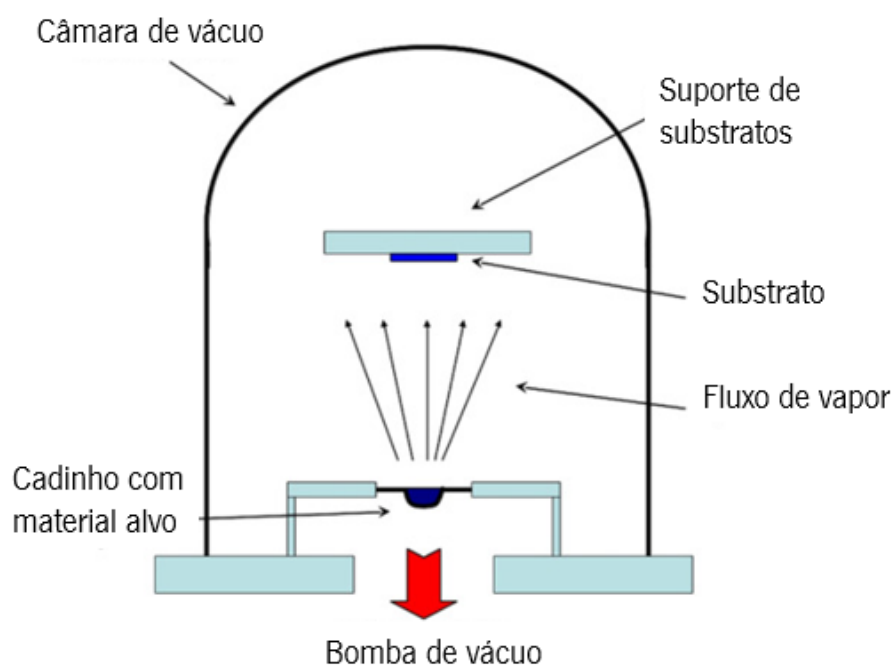


Figura 3.13 - Esquema legendado de um sistema de evaporação térmica.

Para o caso em estudo, pretende-se efetuar a deposição de Cr e de In, para os quais foram necessários um barco de tântalo (Ta) e um filamento de W com um cadinho de Al_2O_3 , respetivamente, como mostra a Figura 3.14. Com o objetivo de se obter filmes uniformes optou-se por depositar ambos os metais a taxas estáveis e compreendidas entre 1,5 e 2 $\text{\AA}/\text{s}$. Para tal foi necessário ajustar os parâmetros de deposição para os dois metais. No caso do Cr não foi possível obter taxas superiores a 0,4 $\text{\AA}/\text{s}$, para intensidades de corrente entre 130 e 150 A.

Assim, optou-se por efetuar dois testes diferentes: depositar Cr com poucas dezenas de nanômetros de espessura ou eliminar a deposição do Cr, com o objetivo de avaliar se a presença do mesmo tem influência na adesão do In. Na deposição de In foi possível obter as taxas de deposição pretendidas para uma corrente de 50 A. O objetivo final é obter uma espessura de In entre 300 nm e 400 nm. Foram efetuadas deposições com os substratos suportados por uma máscara metálica ou por fita-cola de Kapton, tendo sido monitorizadas a temperatura, a espessura e a taxa de deposição durante o processo.

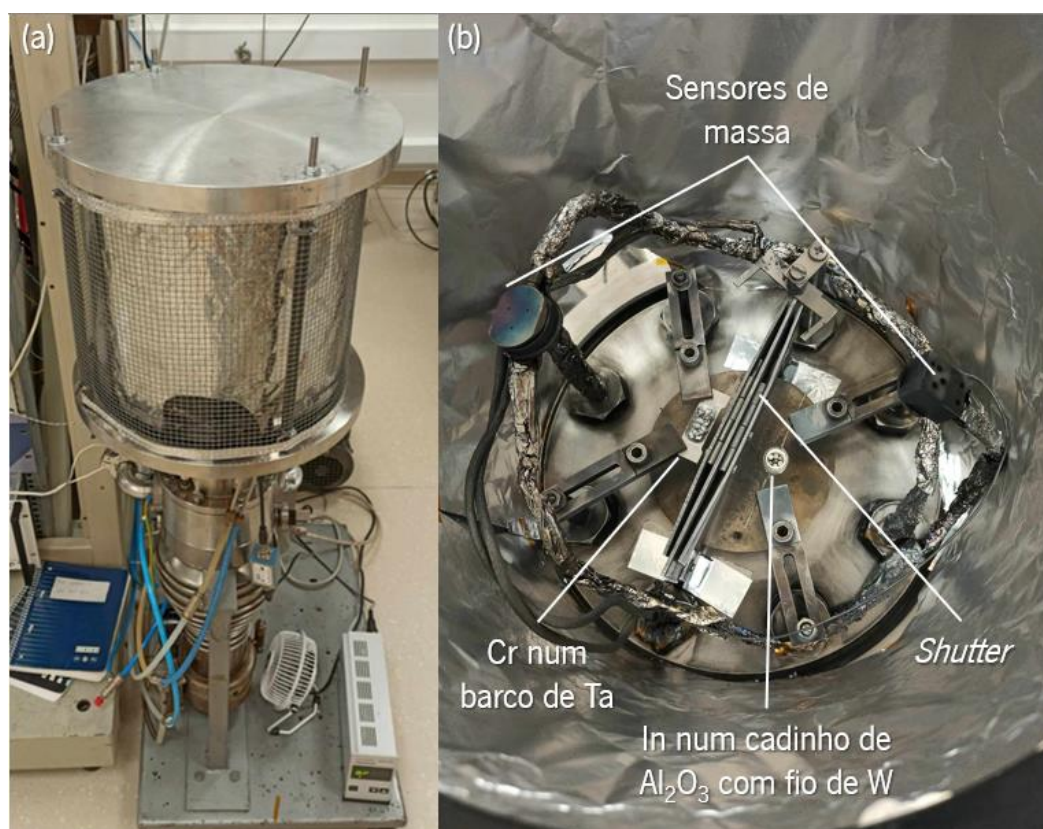


Figura 3.14 - Sistema de evaporação térmica utilizado para as deposições de Cr e In. (a) Imagem do exterior da câmara de evaporação e (b) imagem do interior da câmara, com os materiais preparados para a evaporação.

3.5.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS ATRAVÉS DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

De forma a contornar a dificuldade em depositar Cr por evaporação térmica, recorreu-se à técnica de pulverização catódica (do inglês *sputtering*) para depositar a camada de adesão. A deposição por pulverização catódica é uma técnica amplamente utilizada para depositar filmes finos em substratos. Baseia-se no bombardeamento iónico de um material de origem, denominado alvo. É um processo de vaporização não térmico em que os átomos da superfície do alvo são

fisicamente ejetados por transferência de momento de uma partícula de bombardeamento energético de tamanho atômico, que é normalmente um ião gasoso (Ar, por exemplo), acelerado a partir de um plasma. O material ejetado deposita-se, posteriormente, no substrato. Há duas formas diferentes de alimentar o alvo: corrente contínua (DC), para alvos condutores, ou radiofrequência (RF), para alvos não condutores [94,95]. Na Figura 3.15 encontra-se um esquema de um sistema de pulverização catódica. Para o caso em estudo, utilizou-se a tipologia DC, dado que o Cr se trata de um material condutor.

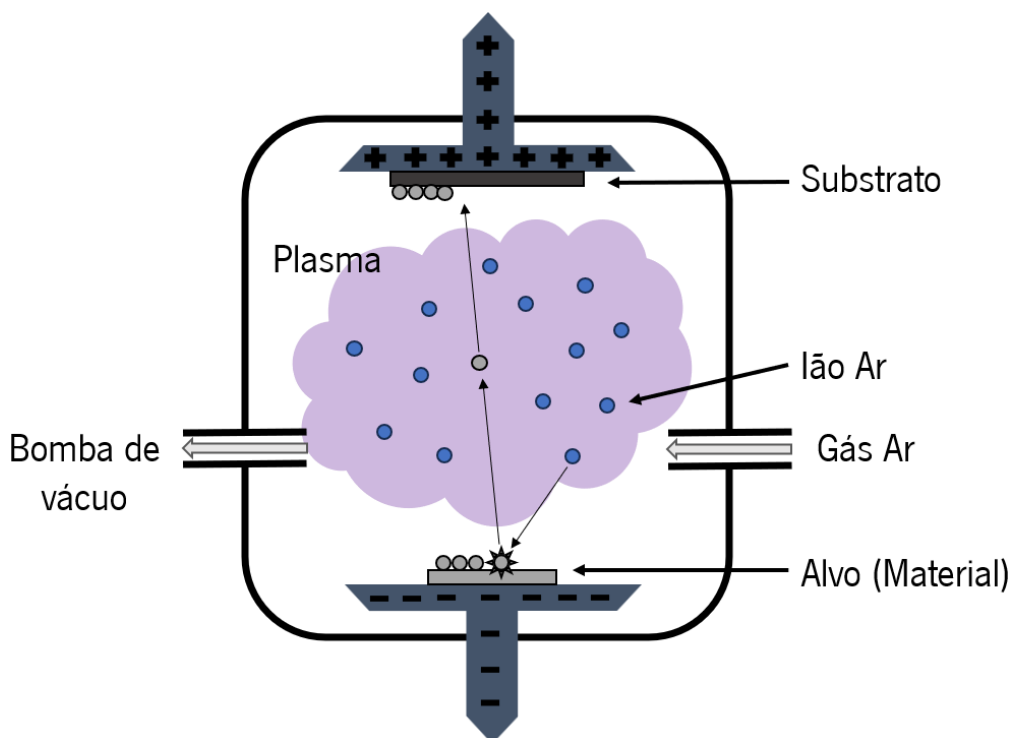


Figura 3.15 - Esquema da configuração de um sistema de pulverização catódica DC.

Face à necessidade de utilizar dois tipos de métodos de deposição e, consequentemente, dois equipamentos distintos, utilizou-se um conjunto de suportes de resina fabricados através de manufatura aditiva. Desta forma evita-se a utilização de fita-cola de Kapton para fixar os substratos, que deixa vestígios de cola nas bordas e, devido ao aquecimento durante o processo de deposição, cria irregularidades nos filmes finos depositados por causa do movimento da mesma. Outro problema associado ao uso de fita-cola de Kapton para a fixação está associado à dificuldade em obter-se filmes com dimensões iguais para diferentes amostras. Os suportes de resina fotossensível possibilitam a obtenção de filmes com as mesmas dimensões, permitindo que os substratos sejam transportados entre equipamentos sem comprometer a integridade dos filmes,

estando prontos para uma nova deposição. Na Figura 3.16 encontra-se o modelo tridimensional do suporte e uma imagem real do mesmo.

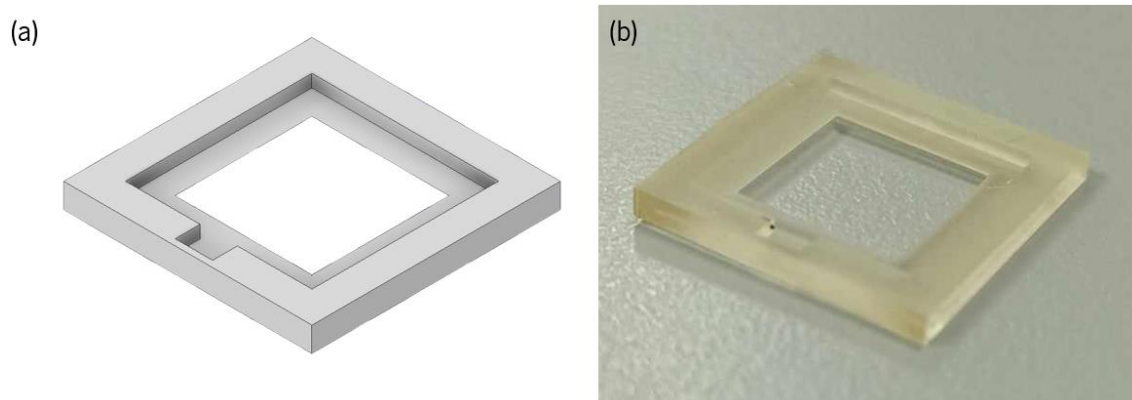


Figura 3.16 - Suporte de substratos fabricado em resina. (a) Modelo tridimensional e (b) imagem real do suporte.

3.5.5 TERMOCOMPRESSÃO EM HOTPLATE

O primeiro processo de termocompressão foi realizado numa *hotplate*. Os substratos foram aquecidos até uma temperatura de 145 °C, ligeiramente abaixo da temperatura de fusão do In (156,7 °C), deixando-o num estado deformável. A compressão foi assegurada por cilindro metálico com uma massa de 4 kg, de acordo com a configuração da Figura 3.17. Tendo em conta a área dos filmes depositados ($\approx 1 \times 1 \text{ cm}^2$), foi aplicada nos substratos uma pressão entre 0,2 MPa e 0,4 MPa, variando de acordo com a área da superfície metálica. As amostras foram mantidas neste estado durante intervalos de 30, 45 e 60 minutos, com um arrefecimento gradual.



Figura 3.17 - Configuração utilizada para termocompressão de In numa *hotplate*.

Numa abordagem ligeiramente diferente no que toca à parametrização do processo de termocompressão, efetuaram-se ligações entre substratos em que a temperatura foi superior ao ponto de fusão do In (200 °C), com o objetivo de perceber se a mudança de estado teria influência na força de ligação.

3.5.6 TERMOCOMPRESSÃO EM HOTPRESS

Outra abordagem para o processo de termocompressão incluiu a utilização de uma *hotpress*, em parceria com o Departamento de Mecânica do CMEMS-UMinho. Este equipamento, apresentado na Figura 3.18, permite a aplicação gradual de pressão nos substratos e um controlo mais eficaz da temperatura, uma vez que as amostras se encontram isoladas do meio ambiente. A realização do processo de termocompressão num ambiente em vácuo auxilia também na prevenção da formação de óxidos indesejados durante o processo de ligação.

Foram depositadas camadas de 50 nm e 3 µm de Cr e In nos substratos, respetivamente. Para iniciar o processo de termocompressão, os substratos foram colocados no interior de uma matriz de grafite com uma punção de cada lado para ser aplicada a pressão. A temperatura é controlada por um termopar colocado no interior da matriz, sendo a monitorização feita através do LabView. Os substratos foram mantidos a temperaturas de 140 e 200 °C, durante 30 e 60 minutos, fazendo-se variar também a pressão aplicada nos substratos, entre 0.4 MPa e 10 MPa,

e o ambiente de ligação (vácuo ou pressão atmosférica). A aplicação de pressão foi realizada quando os substratos se encontravam em vácuo e perto da temperatura desejada, por norma quando estes se encontravam a 20 °C abaixo do pretendido. Após o término do período de aquecimento e compressão, os substratos são arrefecidos gradualmente no interior da câmara da *hotpress*, sem uma taxa fixa de arrefecimento.

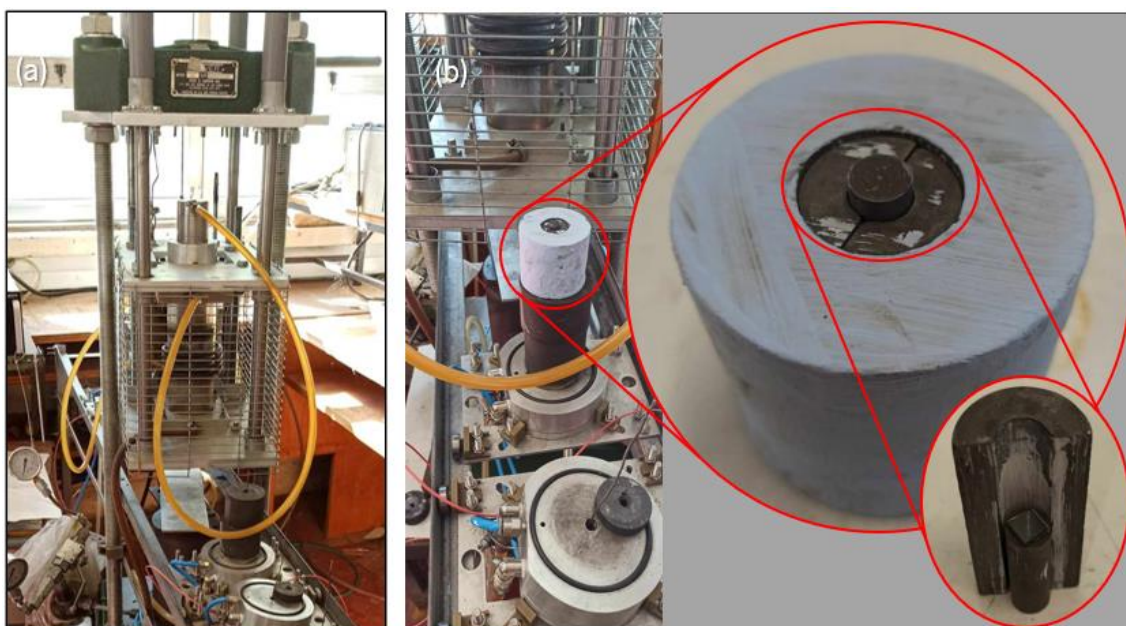


Figura 3.18 - Equipamento utilizado para a realização da termocompressão em *hotpress*. (a) Imagem da *hotpress* e (b) matriz de grafite com os substratos.

3.5.7 ENSAIOS DE TRAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA FORÇA DE LIGAÇÃO

De forma a avaliar a resistência das ligações obtidas, foram efetuados ensaios de tração. Dada a natureza dos substratos, houve a necessidade de se adotar um método para prender os mesmos às garras do equipamento [96]. Através de manufatura aditiva com a impressora UltiMaker S3, fabricaram-se suportes como os da Figura 3.19 (a), em filamento de policarbonato. Os substratos foram colados aos suportes através de um adesivo de resistência superior à da ligação dos substratos (*LOCTITE Superglue-3*). Para facilitar o processo de adesão, tanto as superfícies dos suportes como as dos substratos foram desgastados com uma lixa, com o objetivo de aumentar a rugosidade e, assim, fornecer uma maior área para a adesão. Após o processo abrasivo, os suportes foram cuidadosamente alinhados, de forma a evitar a aplicação de forças externas durante os ensaios de tração. Na Figura 3.19 (b) encontram-se três amostras preparadas para ensaios, nas quais foram colocadas esponjas com adesivo, com o objetivo de criar algum

atrito entre o suporte e a garra do equipamento. Nas imagens (c) e (d) da Figura 3.19 encontra-se o equipamento Shimadzu AG-IS 500N e as amostras devidamente colocadas e alinhadas para o teste de tração, respectivamente.

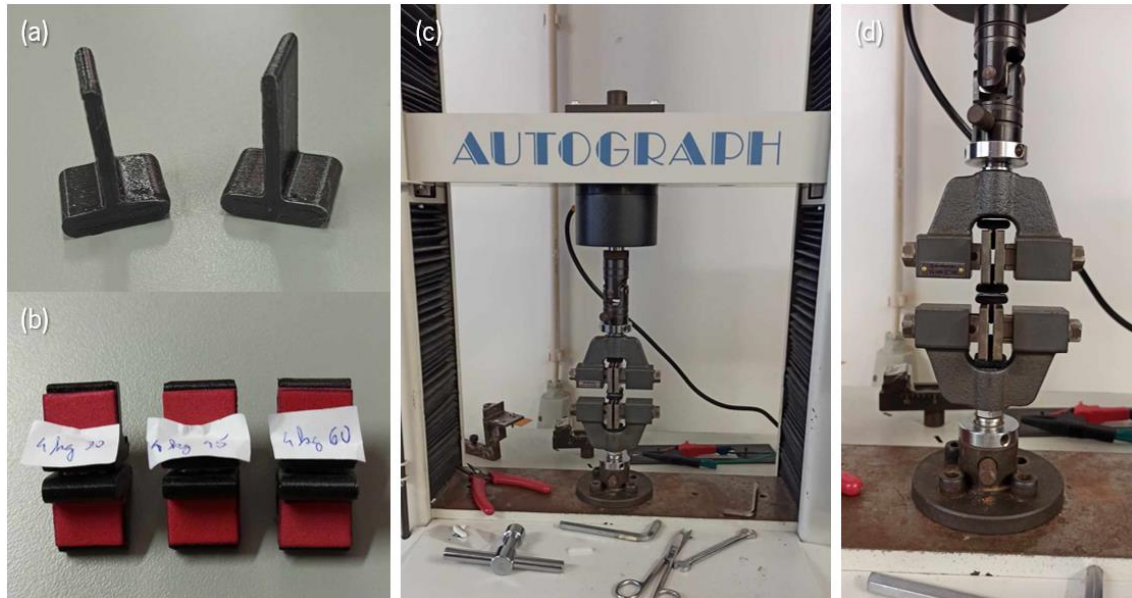


Figura 3.19 - Elementos necessários para a realização dos ensaios de tração. (a) Suportes dos substratos impressos em policarbonato; (b) suportes com os substratos preparados para os testes; (c) equipamento de ensaio de tração; (d) suportes colocados nas garras do equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos com as experiências descritas no capítulo anterior, desde o processo de fabrico de duas células de vapor por ligação anódica, a ligação por ligação direta e por termocompressão, e ainda a caracterização dos respetivos processos de ligação.

4.1 CÉLULAS DE VAPOR DE RUBÍDIO POR LIGAÇÃO ANÓDICA

Na Figura 4.1 encontram-se apresentadas duas células de vapor fabricadas pelo processo de ligação anódica, cada uma com um isótopo de Rb (^{85}Rb e ^{87}Rb). Numa primeira análise, são visíveis vários defeitos na interface de ligação dos substratos, com maior incidência na célula de vapor de ^{87}Rb . A presença destas manchas pode dever-se à má limpeza das superfícies, mau contacto dos substratos durante o processo de ligação, devido ao tipo de configuração utilizada, ou devido à presença de contaminantes na câmara de vácuo, dado que o maior número de defeitos se observou após a segunda ligação anódica. Apesar da presença destes defeitos, a ligação não foi quebrada, resistindo ao corte do excesso de vidro no *dicer*.

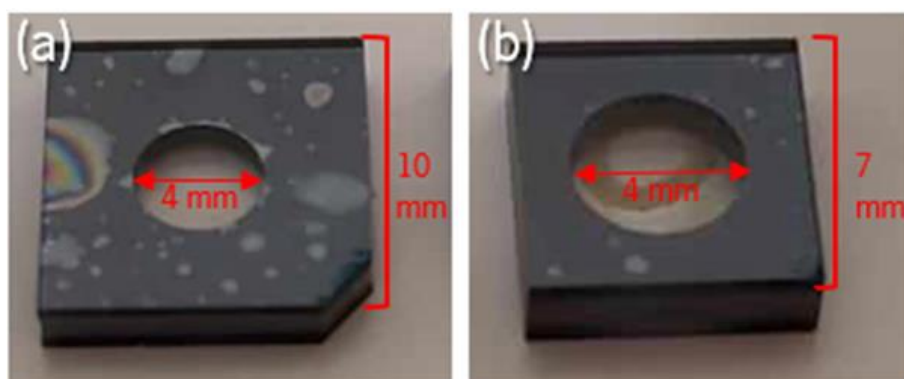


Figura 4.1 - Imagens das células de vapor fabricadas por ligação anódica: (a) ^{87}Rb e (b) ^{85}Rb

As imagens microscópicas da Figura 4.2 representam o processo de decomposição da RbN_3 das células de vapor de ^{85}Rb à esquerda (a) e ^{87}Rb à direita (b). À medida que a exposição a UV progride, surgem algumas semelhanças nos padrões de decomposição entre as azidas de Rb dos dois isótopos. Numa fase inicial, ambas as células exibem fracos sinais de decomposição, com algumas mudanças na cor e na textura. Na fase final da exposição, as células evidenciam a

presença de vapor no interior, mais visível a partir do sétimo ciclo de exposição. Acabado o período de exposição, as células continuam a apresentar uma quantidade considerável de azida por decompor, ficando resíduos numa das paredes. Este aspeto pode representar um problema na aplicação final das células de vapor, uma vez que a quantidade de azida não decomposta se encontra no caminho ótico, podendo obstruir a passagem de luz. Algumas formas de ultrapassar este problema incluem a otimização do processo de exposição ou, alternativamente, o fabrico de uma célula de vapor com duas câmaras distintas e interligadas: uma para efeitos de exposição e outra para passagem de luz.

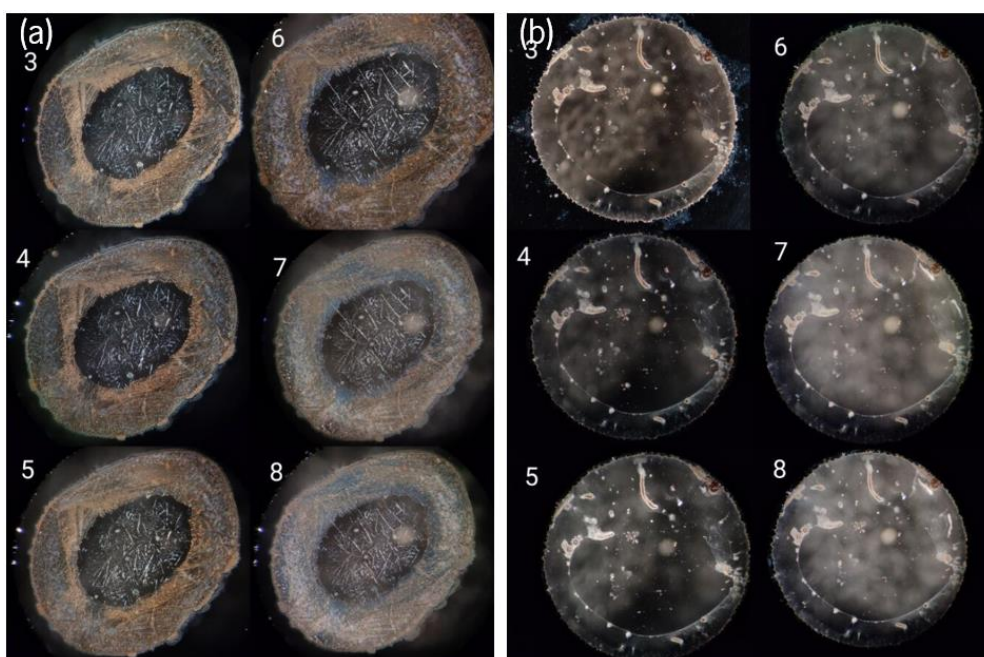


Figura 4.2 - Imagens do processo de decomposição da azida de rubídio. (a) Células com azida de rubídio-85 e (b) de rubídio-87.

Após o processo de decomposição, o vapor de Rb não é observável a olho nu nas duas células de vapor. Assim, procedeu-se ao aquecimento das células até 120 °C para consequente aumento da pressão no interior da célula. Na célula com o isótopo ^{87}Rb , não foi possível visualizar a presença de vapor após aquecimento. No caso da célula de vapor com o isótopo ^{85}Rb , foi possível observar-se vapor de Rb na célula, sendo também evidente a sua condensação na parede de vidro, tal como é possível constatar na Figura 4.3. Esta evidência foi corroborada pelos resultados obtidos por Karlen *et al.* [97], na qual também houve condensação de metal na parede de vidro.



Figura 4.3 - Célula com vapor de rubídio-85, com o metal alcalino condensado na parede de vidro.

4.2 LIGAÇÃO DIRETA DE SUBSTRATOS DE SAFIRA E SILÍCIO

4.2.1 PLASMA DE RIE

Na Figura 4.4 encontra-se um par de amostras ligado após ser exposto a plasma de O_2 de RIE durante 60 segundos, seguido de uma passagem por água destilada e jato de N_2 . Aplicou-se uma pressão com as mãos para ligar os substratos.

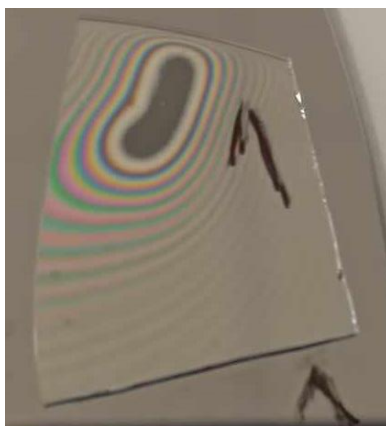


Figura 4.4 - Resultados obtidos da ligação direta de Si e safira de uma amostra exposta a plasma de O_2 de RIE e passagem por água destilada e jato de N_2 .

Relativamente à força de ligação, não foram efetuados testes mecânicos para o cálculo da força de ligação, uma vez que a separação foi feita manualmente. É visível uma zona mais escura no par Si-safira e também um padrão de interferência circular colorida em torno do mesmo. A zona mais escura corresponde ao local onde ocorreu adesão dos substratos. Nos pares de substratos não sujeitos à passagem de água após exposição a plasma não se verificou qualquer

ligação. Apesar de tudo, alguns substratos manifestaram uma leve atração eletrostática ao serem retirados dos aparelhos que, por si só, não contribuíram para a criação de uma ligação suficientemente forte entre os substratos.

4.2.2 PLASMA DE ALD

A Figura 4.5 mostra o par Si-safira após exposição a plasma de O_2 e plasma de N_2 por ALD, ambos durante 60 segundos, com posterior passagem por água destilada e jato de N_2 . Neste caso, utilizou-se uma prensa produzida por manufatura aditiva para aplicação da pressão uniformemente.



Figura 4.5 - Resultados obtidos da ligação de substratos de Si e safira de uma amostra exposta a plasma de O_2 e plasma de N_2 por ALD, com passagem por água destilada e jato de N_2 .

Os resultados obtidos para este tipo de ligação direta foram semelhantes aos da ligação com plasma de RIE. Na maioria das amostras, não se obteve qualquer tipo de ligação, com exceção das amostras que foram previamente passadas em água destilada. Mais uma vez, a razão pela qual houve adesão teve a ver com a má secagem dos substratos, estando os vestígios de água a contribuir para uma fraca ligação. Estes pares Si-safira foram facilmente separados com uma força aplicada manualmente.

Na Figura 4.6 encontram-se os pares Si-safira com uma camada intermédia de 5 nm de SiO_2 depositada no substrato de safira, que foram sujeitos aos mesmos procedimentos que os substratos anteriores, com a exceção de terem sido colocados num forno após a ligação. Neste caso, não houve qualquer tipo de ligação entre os substratos e não se verificou qualquer tipo de zona onde tivesse havido adesão, como nos exemplos anteriores. Foi apenas detetada uma leve

atração entre os substratos quando estes foram postos novamente em contacto, provavelmente relacionada com interações intermoleculares ou eletrostáticas.

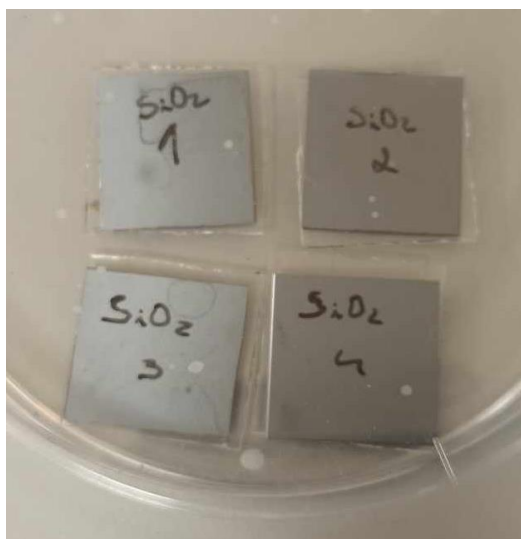


Figura 4.6 - Substratos de safira e Si com uma camada de SiO_2 após ligação e recozimento.

A ausência de ligação nas diferentes tentativas de ligação direta pode estar relacionada com diversos fatores. Primeiramente, o método de limpeza dos substratos poderá não ter sido o adequado ou suficientemente eficaz. A remoção profunda de contaminantes exige o uso de procedimentos de limpeza como o RCA ou solução piranha, ao contrário de acetona e de IPA, para o caso de uma ligação hidrofílica. A rugosidade dos substratos é também um fator preponderante na ligação dos substratos, sendo preferível rugosidades reduzidas. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais, para o caso dos testes feitos com aquecimento pós-ligação num forno, também poderá estar associada ao insucesso da ligação, dada a coexistência de tensões residuais após arrefecimento, levando à quebra de possíveis ligações estabelecidas. Por fim, nos casos em que se optou por aquecer os substratos após a ligação, não houve pressão a ser aplicada durante o processo, não sendo promovido o contacto íntimo entre os substratos.

4.3 FILMES FINOS DE CRÓMIO E ÍNDIO

4.3.1 FOTOLITOGRAFIA

A Figura 4.7 mostra as imagens microscópicas dos anéis fabricados para posterior *lift-off* e obtenção de anéis de In. Na Figura 4.7 (a) é evidente a presença de um conjunto de 6 anéis igualmente espaçados. Os pontos mais brilhantes na primeira imagem representam impurezas presentes no substrato, estando uma delas num espaço entre dois anéis. A presença de partículas no substrato pode indicar a necessidade de se efetuar uma limpeza mais cuidadosa ou de proteger o substrato do ambiente circundante durante o transporte entre equipamentos. Na Figura 4.7 (b) encontra-se a imagem dos anéis ampliada, na qual foi possível obterem-se medições através do *software* NIS-Elements D. As medições obtidas apresentam um erro de medição na mesma ordem de grandeza (cerca de 30 μm), que ocorreu devido a um problema de calibração do microscópio utilizado.

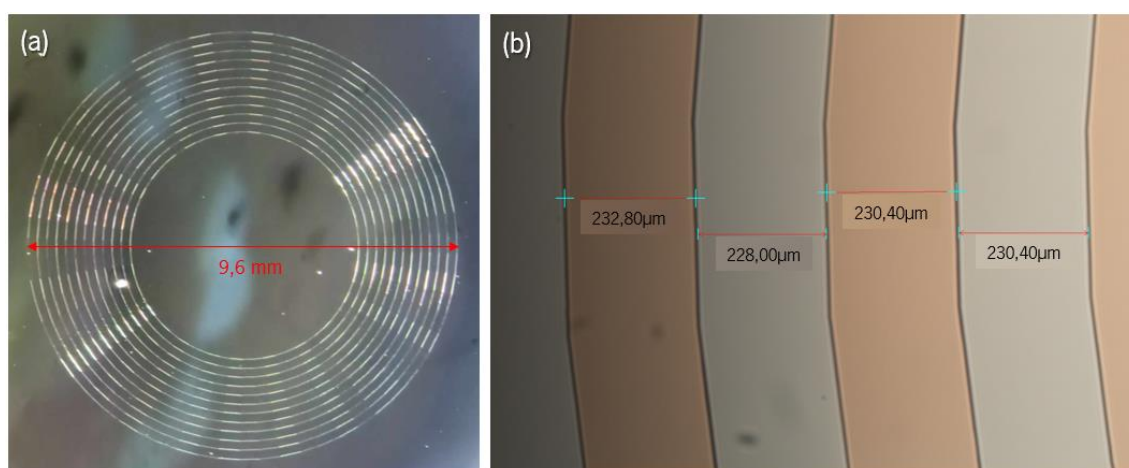


Figura 4.7 - Imagens microscópicas dos anéis de *photoresist* obtidos. (a) Imagem a partir da objetiva e (b) imagem obtida a partir de uma câmara, com medição.

Os dados obtidos a partir do perfilômetro permitiram confirmar as dimensões reais dos anéis, como demonstra o gráfico da Figura 4.8. Estes possuem 200 μm de comprimento, na parte superior do anel. Em contrapartida, na parte inferior das cavidades, os anéis possuem cerca de 180 μm de comprimento. Esta diferença deve-se à utilização de um *photoresist* positivo que, normalmente, é caracterizado pela obtenção de um perfil em *overcut* na estrutura final [98]. Tendo em conta os dados obtidos no perfilômetro, esta inclinação traduziu-se numa perda de cerca de 10 μm em cada um dos lados da cavidade, algo que não é significativo para o efeito pretendido.

Relativamente à profundidade, foram obtidas cavidades com cerca de $5,3\text{ }\mu\text{m}$. Uma vez que se pretende depositar camadas de In de $2\text{ }\mu\text{m} - 3\text{ }\mu\text{m}$, estas dimensões são suficientes para que o processo de *lift-off* ocorra sem qualquer problema.

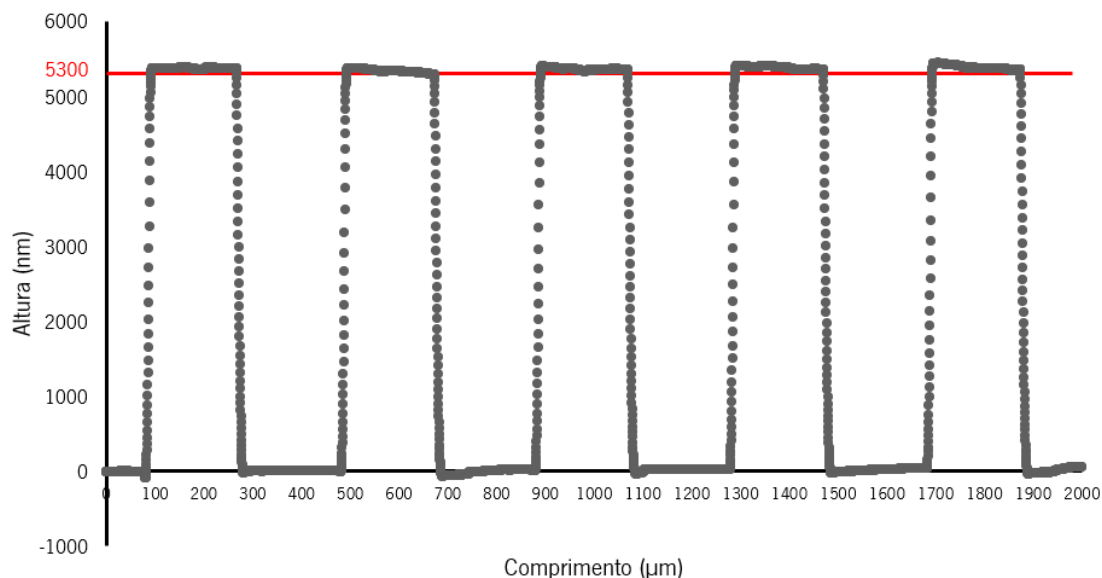


Figura 4.8 - Gráfico obtido a partir de uma das medições de perfilometria aos anéis de *photoresist*.

Foram criados quatro conjuntos de anéis a partir do mesmo processo litográfico, com objetivo de se realizarem deposições de Cr e de In de forma padronizada, como mostra a Figura 4.9. As dimensões de $200\text{ }\mu\text{m}$ para cada anel foram comprovadas através de imagens microscópicas. Devido às condições de limpeza do espaço, detetaram-se pequenos resíduos na superfície do *photoresist*, mais concretamente em zonas onde se encontrava um conjunto anéis, que podem pôr em causa o formato dos mesmos durante o processo de *lift-off*.

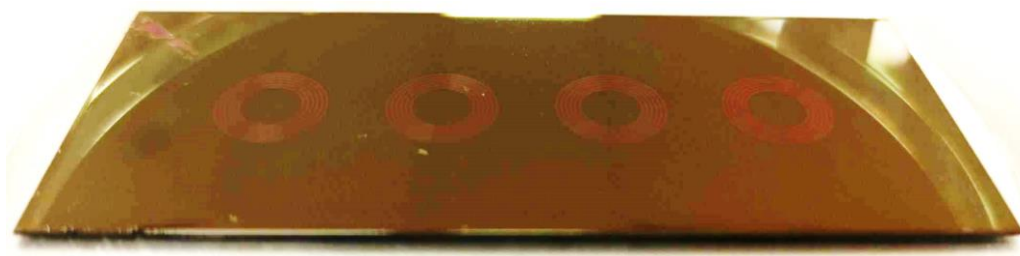


Figura 4.9 - Substrato de silício com anéis visíveis após processo de development.

4.3.2 DEPOSIÇÃO E *LIFT-OFF*

As imagens da Figura 4.10 apresentam substratos de Si e safira cobertos com camadas de Cr e In depositadas por evaporação por feixe de elétrons, sendo as duas deposições realizadas com diferentes taxas. Na Figura 4.10 (a), os substratos apresentam uma camada de In de $3,3\ \mu\text{m}$ de espessura, depositada a uma taxa de $70\ \text{\AA}/\text{s}$, enquanto a Figura 4.10 (b) apresenta uma camada de In com $2\ \mu\text{m}$ de espessura, obtida com uma taxa de deposição de $130\ \text{\AA}/\text{s}$. Em ambas as deposições, observa-se que o In depositado apresenta uma coloração branca, o que contrasta com o esperado brilho metálico característico do metal, sugerindo possíveis alterações na estrutura superficial ou na morfologia do filme devido às condições de deposição. Esta diferença visual pode indicar variações na qualidade do filme ou na composição superficial, que merecem uma análise mais detalhada para compreender os efeitos das diferentes taxas de deposição na formação da camada de In.

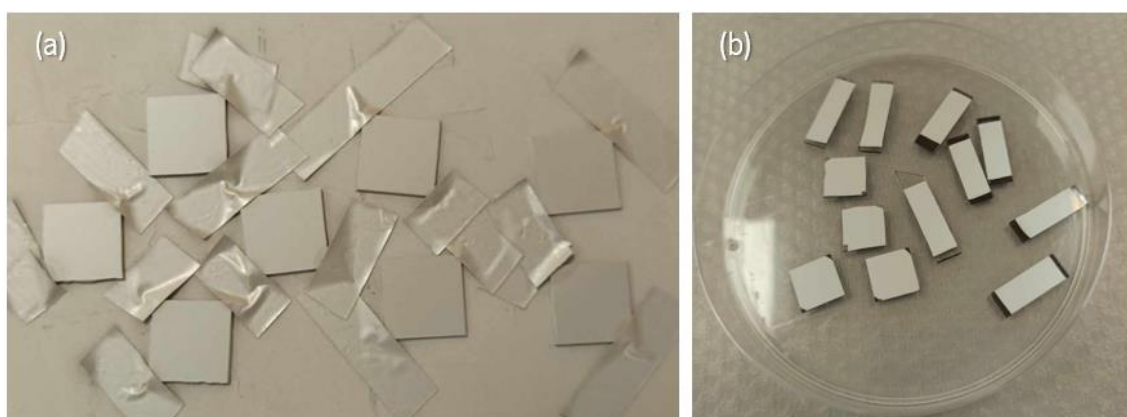


Figura 4.10 - Substratos de Si e safira com camadas de crômio e índio depositadas por evaporação por feixe de elétrons. (a) Substratos com índio depositada a $70\ \text{\AA}/\text{s}$ e (b) $130\ \text{\AA}/\text{s}$.

A Figura 4.11 mostra substratos de Si e safira revestidos com camadas de Cr e In, mas desta vez com novos granulados de In a diferentes taxas de deposição. Na Figura 4.11 (a), os substratos apresentam uma camada de $1,5\ \mu\text{m}$ de In, depositada a uma taxa de $4,3\ \text{\AA}/\text{s}$. A irregularidade visível nesta imagem deve-se à utilização de uma máscara física com fita-cola de Kapton para simular o processo fotolitográfico de *lift-off* para a criação de um orifício para a passagem de luz. Na Figura 4.11 (b) encontram-se os substratos com In depositado a uma taxa de $1,5\ \text{\AA}/\text{s}$. Neste caso foram depositados $100\ \text{nm}$ de Cr, ao contrário dos $50\ \text{nm}$ das deposições anteriores, e $400\ \text{nm}$ de In. Comparativamente às deposições anteriores, os substratos em (b)

apresentaram uma aparência um pouco mais brilhante e acinzentada, com uma rugosidade significativamente mais baixa, cerca de 12 e 15 nm. Estas observações sugerem que uma menor taxa de deposição não apenas favorece a uniformidade do filme, como também melhorou a qualidade superficial do filme, resultando numa aparência mais próxima do brilho metálico e uma rugosidade reduzida.

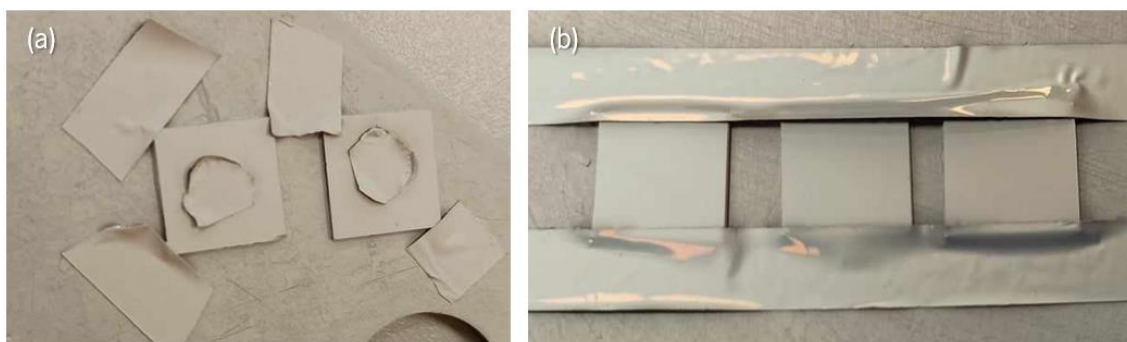


Figura 4.11 - Substratos de Si e safira com camadas de Cr e In depositadas por evaporação por feixe de elétrons. (a) Substratos com índio depositada a $4,3 \text{ \AA/s}$ e (b) $1,5 \text{ \AA/s}$.

Os resultados das primeiras deposições de In através de evaporação térmica em substratos de safira e Si encontram-se na Figura 4.12. Como já foi referido anteriormente, os substratos foram colocados atrás de uma máscara metálica para criar o formato de um quadrado, sendo controlada a temperatura durante o processo de deposição. A intensidade de corrente utilizada nas deposições foi de 50 A, com o objetivo de obter uma taxa de deposição compreendida entre $1,5 \text{ \AA/s}$ e $2,0 \text{ \AA/s}$. Durante o processo, a deposição foi interrompida assim que a temperatura atingiu $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para evitar uma possível fusão do material já depositado. Finalizado o processo, é evidente uma diferença entre os filmes para cada tipo de substrato. Observaram-se tonalidades distintas entre o In depositado em Si e safira. No caso dos substratos de safira, o filme depositado é transparente, sendo que a luz atravessa o filme, indicador de baixa espessura de In. A espessura dos filmes varia entre 100 nm e 150 nm, com rugosidades entre 1 nm e 2 nm.

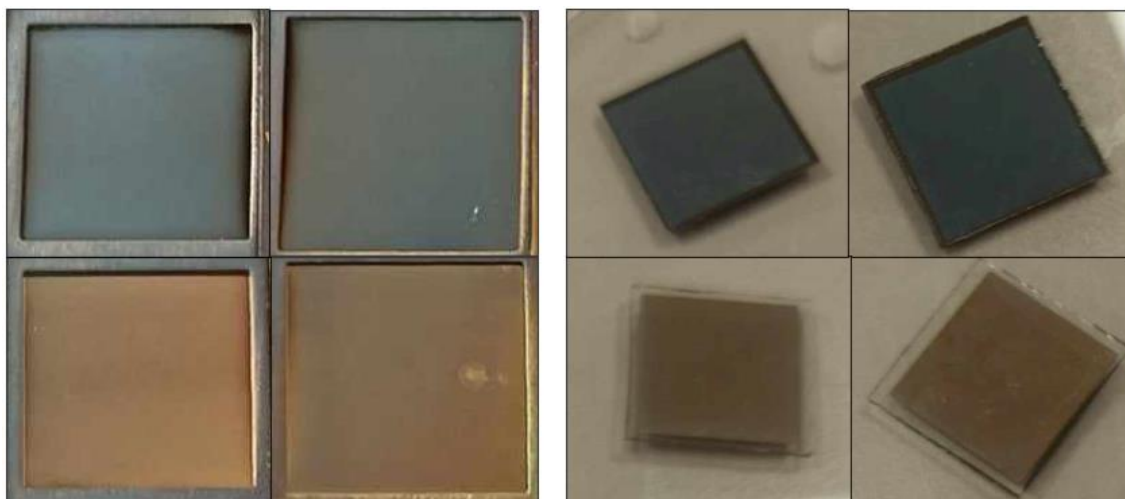


Figura 4.12 - Substratos de Si e safira após deposição de filmes de In por evaporação térmica, utilizando uma máscara metálica para fixar as amostras.

Numa segunda abordagem no processo de deposição por evaporação térmica, utilizou-se fita-cola de Kapton para fixar os substratos no suporte metálico da tampa da câmara de deposições. A Figura 4.13 mostra os substratos resultantes desta deposição. Nesta deposição foi criada uma fina camada de adesão de Cr com uma espessura de 11 nm, segundo a indicação do sensor de massa Sycon STM-100/MF utilizado durante o processo de deposição de Cr. O filme de In foi depositado imediatamente após o filme de Cr, com cerca de 230 nm de espessura. São observadas diferenças na tonalidade dos filmes de Cr e In depositados nos substratos de safira e Si. Nestas amostras, os valores de espessura obtidos no perfilômetro diferem ligeiramente dos valores obtidos durante a deposição, evidenciando camadas com valores entre 250 nm e 280 nm, sendo as rugosidades igualmente reduzidas. No entanto, para o caso dos substratos de safira, detetaram-se grande irregularidades em certas zonas dos filmes, tanto em termos de espessura como de rugosidade. A utilização de fita-cola de Kapton deixou resíduos de cola nas bordas dos substratos e criou sombras de filmes finos nos substratos, uma vez que a fita-cola se levantou devido ao aumento da temperatura durante o processo de deposição.



Figura 4.13 - Conjunto de substratos de safira e Si após deposição por evaporação térmica, utilizando fita-cola de Kapton para fixar as amostras.

Na Figura 4.14 encontra-se o resultado da deposição de Cr através do processo de pulverização catódica em diferentes substratos de safira e Si. A utilização de suportes foi bem-sucedida, dado que não foram detetados defeitos na superfície dos substratos, como sombras ou vestígios do material da máscara.



Figura 4.14 - Substratos de safira e Si após deposição de Cr por pulverização catódica.

Os filmes finos de In depositados por evaporação térmica nas amostras com o filme de Cr encontram-se na Figura 4.15. Com uma taxa de deposição de 2 \AA/s , foram depositados filmes com uma espessura de 300 nm, segundo o valor apresentado no sensor de massa. Este processo prolongou-se por um total de 36 minutos, sendo atingida uma temperatura de $215 \text{ }^{\circ}\text{C}$, valor consideravelmente superior ao ponto de fusão do In. Foi monitorizada a aparência dos filmes no

decorrer do processo de evaporação térmica, tendo-se verificado uma progressiva perda do aspeto metálico, à semelhança dos filmes depositados por evaporação por feixe de elétrons. A espessura total de metais nos substratos, medida no perfilómetro, foi de aproximadamente 1,2 μm , com uma rugosidade na ordem dos 5 nm, para ambos os tipos de substratos. Esta discrepância na espessura dos filmes deve-se à forma como os substratos foram colocados na câmara de evaporação, com alguma distância do sensor de massa, ficando imediatamente por cima da pluma de metal evaporado que se forma durante a deposição. Este posicionamento não só pode revelar uma menor taxa de deposição, como também uma menor espessura depositada.



Figura 4.15 - Substratos de safira e Si após deposição de In por evaporação térmica e de Cr por pulverização catódica.

No substrato padronizado com quatro conjuntos de anéis supramencionado foram depositados 100 nm de Cr e 200 nm de In. Após a deposição dos metais Cr e In, procedeu-se o *lift-off* das amostras. Este processo compreende a imersão do substrato num banho com dissolvente do *photoresist* utilizado, por um período de aproximadamente 2 horas, à temperatura de 80 °C e sob a influência de um agitador magnético a 1200 rpm. De seguida, procedeu-se à imersão do mesmo em acetona durante 1 hora e à utilização de um jato de acetona para remover resíduos remanescentes. A dificuldade em remover o *photoresist* durante o processo de *lift-off* pode ser atribuída a um efeito de recozimento causado pela elevada temperatura durante a deposição, que aumentou a resistência mecânica e resistência à corrosão, tornando-o mais resistente à remoção [99]. O resultado final encontra -se na Figura 4.16.

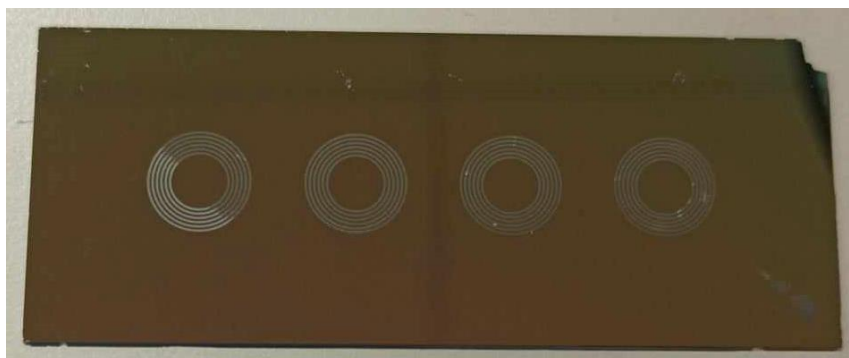


Figura 4.16 - Substrato de Si com anéis de Cr e In após *lift-off*.

Para atestar as dimensões e integridade dos anéis formados, estes foram observados por microscopia e sujeitos a testes de perfilometria de contacto. Relativamente ao formato dos anéis, foi possível comprovar por imagens microscópicas que, no geral, estes mantiveram o formato criado no processo fotolitográfico, como mostra a Figura 4.17. A presença de resíduos afetou algumas zonas das estruturas após o *lift-off*, apesar de não ter comprometido o resultado final das estruturas. Tal como é possível constatar na Figura 4.17, alguns resíduos de *photoresist* permaneceram no substrato. Parte de um dos conjuntos de anéis apresentou uma diferença na coloração, indiciando problemas de adesão. Essa diferença é detetável pelas diferenças de brilho na Figura 4.17 (a), mas ainda mais perceptível na aproximação da Figura 4.17 (b). Tornou-se clara a presença de duas camadas com materiais distintos, tendo a camada superior sido potencialmente removida com o *photoresist* (zona mais clara).

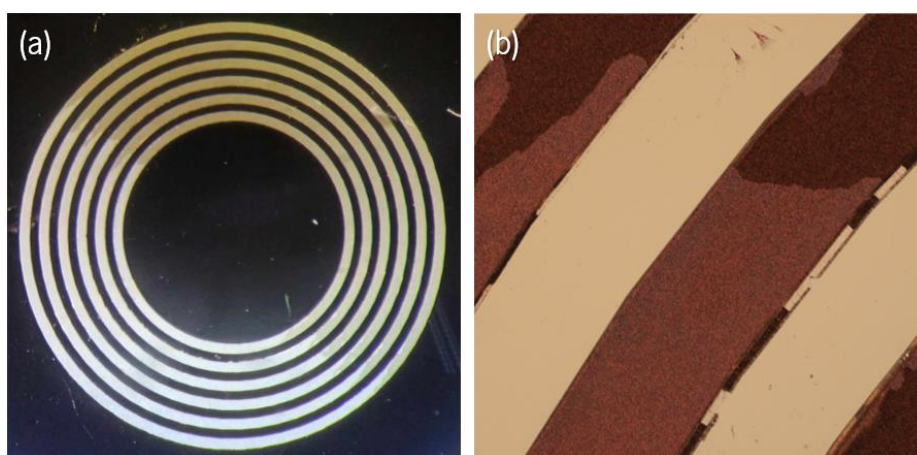


Figura 4.17 - Imagens microscópicas dos anéis metálicos. (a) Imagem de um conjunto de anéis e (b) evidência da diferença de camadas.

Nas medições efetuadas no perfilómetro, a zona branca do conjunto de anéis corresponde a uma zona de menor espessura, na ordem dos 470 nm, com diversos picos de maior espessura, contrastando com as zonas mais espessas (mais escuras) com cerca de 1100 nm, tal como visível nos gráficos da Figura 4.18, construídos com base nos dados obtidos no perfilómetro. Assim, e tendo em conta que a maioria dos anéis se assemelham à zona cinzenta, possuindo uma espessura acima de 1 μm , concluiu-se que o processo de *lift-off* foi bem-sucedido e não houve defeitos significativos.

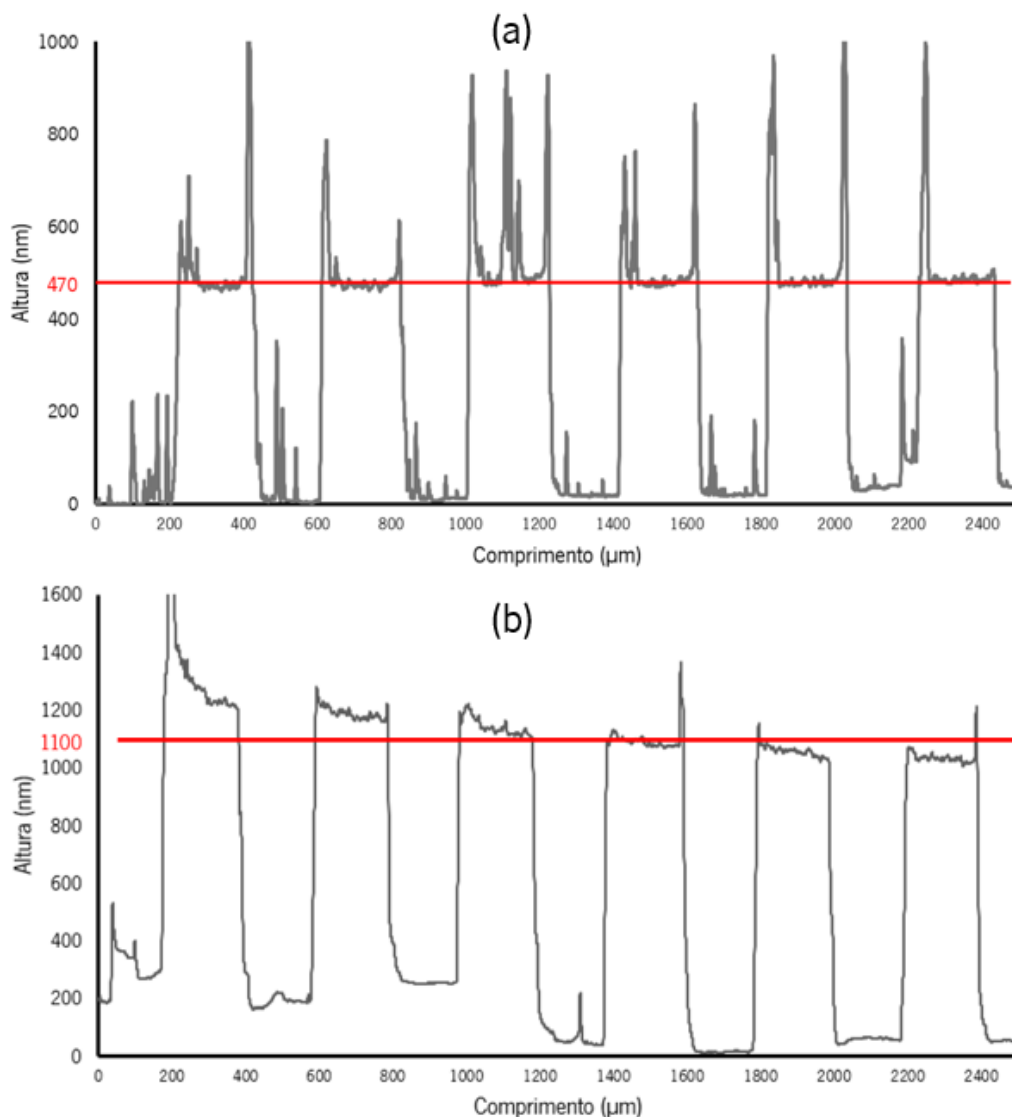


Figura 4.18 - Gráficos com dados de testes de perfilometria de contacto. (a) Gráfico correspondente à zona branca dos anéis e (b) gráfico da zona cinzenta.

4.4 TERMOCOMPRESSÃO

4.4.1 TERMOCOMPRESSÃO EM *HOTPLATE*

Os filmes depositados através de evaporação por feixe de elétrons, foram sujeitos ao processo de termocompressão em *hotplate*, sendo possível obter-se uma ligação entre os substratos de safira e Si, como mostram as imagens da Figura 4.19. Os substratos em questão contêm uma espessura de In de 3,3 μm . A temperatura utilizada para este procedimento foi de 145 °C, durante 30 minutos, com uma pressão de 0,4 MPa. Na imagem da esquerda é possível observar-se que o substrato de Si está quebrado, relacionado com a má colocação do peso nos substratos. Apesar deste problema, os substratos encontram-se ligados, resistindo à aplicação de forças manualmente. Tal como neste caso, para substratos semelhantes e tempos de ligação de 45 minutos e 60 minutos, também se obtiveram ligações.



Figura 4.19 - Imagens de substratos de safira e Si ligados por termocompressão de In em *hotplate*.

Foi realizada uma outra ligação por termocompressão entre substratos de Si e safira, com uma espessura de In de cerca de 2 μm . O processo foi realizado num período de 30 minutos a 200 °C, com uma pressão de 0,4 MPa. Seguiu-se um período de recozimento pós-ligação a 175 °C, durante 30 minutos, sem pressão aplicada. É assim possível a ligação de substratos a uma temperatura superior ao ponto de fusão do In, apresentando resistência suficiente para ser examinada por ensaios mecânicos.

Na Figura 4.20 (a) encontra-se o resultado de ligação entre substratos de Si e safira utilizando filmes intermédios de Cr, com 100 nm, e In, com 400 nm. Inicialmente, a ligação mostrou-se bem-sucedida, mas acabou por se separar durante a preparação para o ensaio de tração, de acordo com a Figura 4.20 (b). A interface apresenta algumas alterações ao nível da aparência visual, exibindo possíveis zonas onde ocorreu difusão de In.

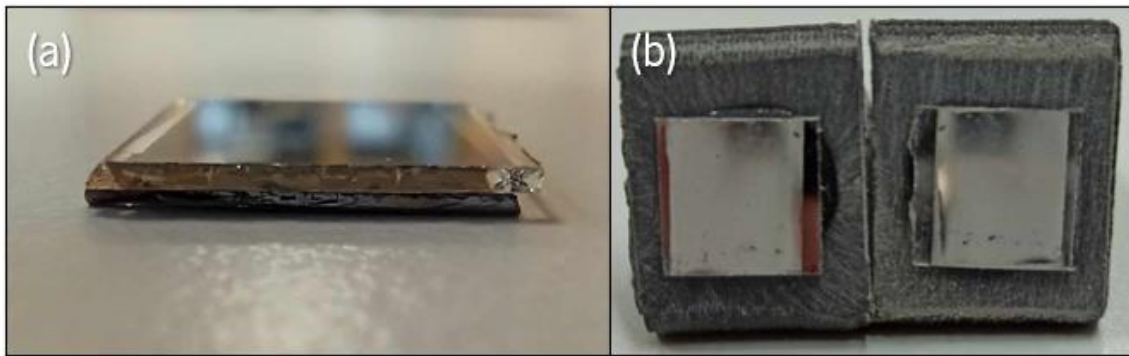


Figura 4.20 - Ligação entre substratos de safira e Si com metais depositados através de evaporação por feixe de elétrões. (a) Substratos após ligação e (b) após se terem separado.

Estes factos indicam que, para o caso dos filmes depositados através de evaporação por feixe de elétrões, a espessura de In possui um papel preponderante na eficácia da ligação dos substratos. Para casos em que a espessura de In ultrapassa os $2\text{ }\mu\text{m}$ e as superfícies apresentam elevada rugosidade, as ligações mostram-se resistentes. Algo que não se verifica para substratos com filmes de espessura e rugosidade mais baixas. Em espessuras de metal mais baixas, o óxido nativo está presente em maior proporção, havendo uma menor quantidade de In puro para colmatar este problema e se criar uma ligação. A baixa rugosidade resulta numa menor área de contacto entre os filmes metálicos, dificultando a difusão.

Passando às ligações com metais depositados por evaporação térmica, na Figura 4.21 encontram-se dois exemplos de ligação entre substratos de Si e safira com apenas filmes de In de 140 nm . Ambos os pares Si-safira foram submetidos a uma temperatura de $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma pressão de $0,23\text{ MPa}$, durante 60 minutos. No final do processo, os substratos encontravam-se ligados. No entanto, a ligação acabou por se quebrar, sendo que a interface dos substratos após a separação se encontra na Figura 4.21 (b). É possível visualizar zonas com ausência de metal na superfície, podendo ser um indicativo de difusão de In caraterístico deste tipo de ligação [31]. Mesmo havendo evidências de mecanismos inerentes ao processo de ligação, a adesão entre os substratos não se mostrou suficientemente forte e duradoura.

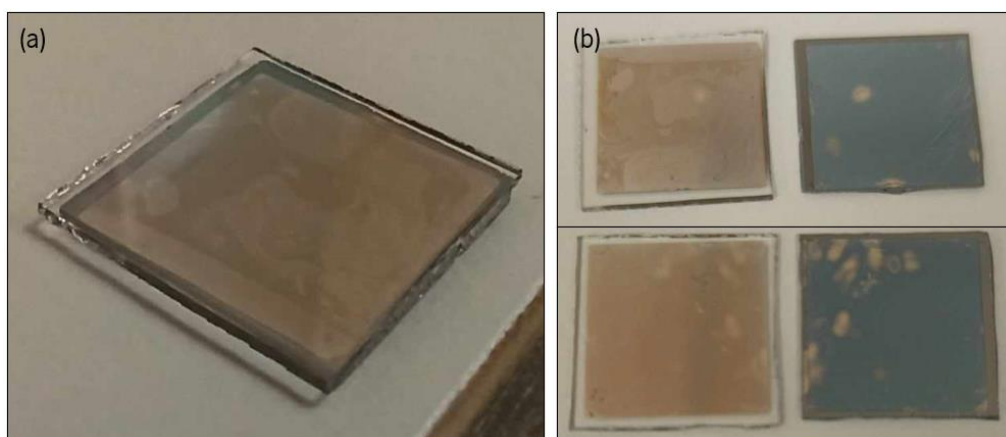


Figura 4.21 - Termocompressão de substratos com 140 nm de In. (a) Substratos imediatamente após a ligação e (b) interfaces dos mesmos após separação.

Na Figura 4.22 encontram-se imagens de duas ligações após o processo de termocompressão. Devido à baixa espessura de metal utilizada na ligação da Figura 4.21, optou-se por utilizar uma camada de In de aproximadamente 300 nm. A ligação ocorreu após um período de 60 minutos de termocompressão. No entanto, a ligação acabou por quebrar, não sendo possível averiguar a força de ligação.



Figura 4.22 – Substratos com camadas de 300 nm de In após termocompressão.

As ligações de substratos com camadas metálicas de 1,2 μm compreenderam períodos de 30 ou 60 minutos, com uma pressão constante de 0,3 MPa. Na sua maioria, os substratos aparentavam estar ligados logo após o processo. Contudo, durante a preparação para os testes de tração, todos eles acabaram por perder a ligação. A Figura 4.23 mostra a interface dos pares de substratos mencionados. São evidentes algumas manchas nos filmes metálicos, possivelmente resultantes da difusão de metal durante o processo.

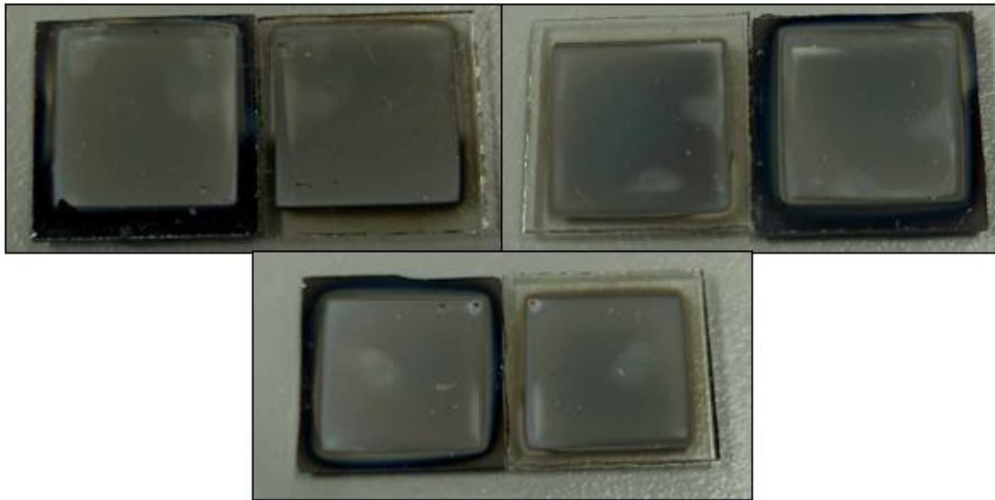


Figura 4.23 - Interfaces dos substratos de safira e Si após processos de termocompressão de diferentes durações.

Com os testes de termocompressão nos quais a temperatura de ligação foi superior à temperatura de fusão do In, os resultados foram semelhantes. No caso de substratos com In depositado por evaporação térmica, não foi possível obter-se qualquer tipo de ligação. Para as mesmas condições de ligação e recozimento pós-ligação, não houve ligação ou alteração interfacial detetável.

Por fim, a imagem da Figura 4.24 mostra os resultados de duas tentativas de ligação por termocompressão em que o substrato de Si contém anéis de In. Ambos foram sujeitos a uma pressão de 0,8 MPa, por um período de 60 minutos, à temperatura de 145 °C. O processo de ligação não foi bem-sucedido, havendo separação dos substratos após o processo de termocompressão. Detetou-se o padrão dos anéis nos substratos de safira, sendo mais saliente em certas zonas. O branqueamento destas zonas aponta para uma difusão localizada e não uniforme de In. Embora a difusão seja um sinal de ligação, a distribuição irregular realça a necessidade de uma maior otimização dos parâmetros do processo para se obter uma ligação consistente em toda a superfície.

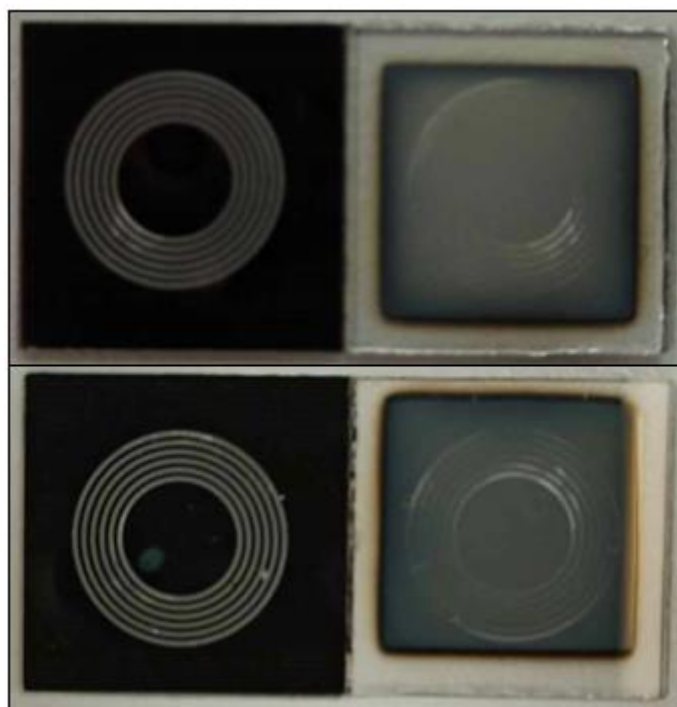


Figura 4.24 - Interface dos substratos de safira e Si com anéis de In, após separação.

O insucesso da termocompressão para In depositado por evaporação térmica pode ser atribuído ao comportamento de oxidação do mesmo. A oxidação a temperaturas inferiores ao ponto de fusão do In resulta em pouco ou nenhum crescimento de óxido, para além da camada de óxido nativa. No entanto, quando o In é aquecido acima do seu ponto de fusão, pode ocorrer um aumento dramático da espessura de óxido, dificultando-se o processo de ligação. Uma vez que durante a evaporação térmica são atingidas temperaturas superiores a 180 °C, corre-se o risco de oxidar o metal durante a mesma. Além disso, a presença de humidade ou oxigénio durante o processo de ligação pode ter promovido a formação de uma camada estável de In_2O_3 . Como os processos de termocompressão foram efetuados fora de um ambiente em vácuo, estes aspetos podem ter interferido na ligação. A falta de controlo de diferentes fatores ambientais, como a temperatura e a humidade, pode ter levado à oxidação excessiva do In [100]. Outros fatores que podem ter dificultado a ligação dos substratos são a baixa espessura e rugosidade dos filmes depositados por evaporação térmica. A baixa espessura de In faz com que a sua camada de óxido represente uma maior porção na espessura total de filme fino e haja menos metal puro para difusão. A baixa rugosidade significa uma menor área de contacto entre as interfaces, dificultando o contacto íntimo entre as mesmas.

4.4.2 TERMOCOMPRESSÃO EM *HOTPRESS*

A utilização de uma *hotpress* para realizar a termocompressão dos substratos foi também considerada nesta dissertação de mestrado. Os substratos de Si e safira (5 x 5 mm) utilizados para o efeito ficaram ligados após serem retirados da matriz de grafite, sendo resistente ao manuseamento, não sendo separados quando aplicada uma tensão de corte aplicada manualmente. No entanto, durante a preparação dos mesmos para ensaios de tração, estes revelaram fraca força de ligação, tendo sido todas as amostras separadas durante a colagem aos suportes de policarbonato. A Figura 4.25 mostra diferentes amostras já separadas.

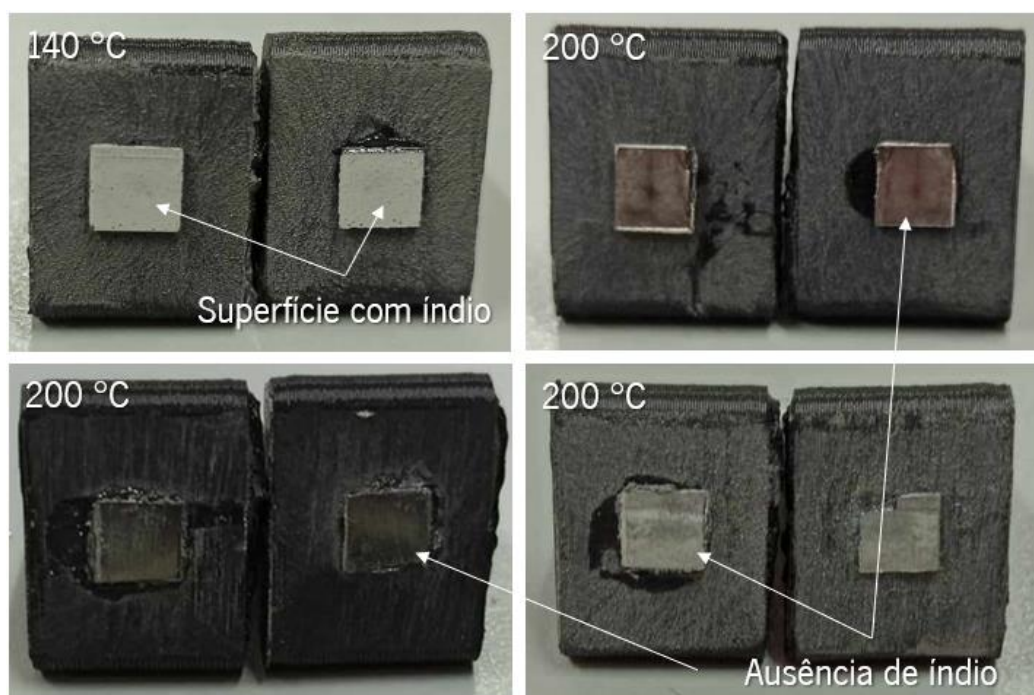


Figura 4.25 - Imagens dos substratos após ligação por termocompressão em *hotpress*.

Foi possível observar-se diferenças entre as amostras. Para a grande maioria observou-se que a camada de In que cobria os substratos acabou por desaparecer da superfície. Isto aconteceu em amostras cuja temperatura de ligação foi de 200 °C, ultrapassando, assim, a temperatura de fusão do metal. Em contrapartida, para a amostra em que se usou uma temperatura de 140 °C na *hotpress*, verifica-se que a camada de In se encontra intacta, sem quaisquer sinais de difusão de material entre os dois filmes finos. Todas as amostras foram ligadas em vácuo, com exceção de um par que foi ligado apenas com aplicação de pressão e temperatura de 200 °C. Este último teste foi para averiguar se o desaparecimento do metal está relacionado com a temperatura mais

elevada ou com a utilização de vácuo. Mais uma vez, a camada de In desapareceu, logo a utilização de vácuo não influencia o desaparecimento do material. Tendo em conta que a temperatura de ebulição do In ronda os 2072 °C e este possui uma baixa pressão de vapor, tornando-o ideal para aplicações em vácuo, é pouco provável que este tenha evaporado durante o processo e tenha apenas escorrido da interface com a aplicação de pressão. Outro aspeto que pode explicar o insucesso do método de ligação poderá estar relacionado com a oxidação das superfícies, à semelhança de casos anteriores. A deposição foi realizada com algumas semanas de antecedência, pelo que as superfícies oxidadas, estando cobertas já por uma espessa camada de óxido, prejudicaram o processo de difusão de átomos de In. Por fim, o facto de o processo não ter sido feito em ambiente de sala limpa também afetou a qualidade da ligação, dada a presença de contaminantes na superfície.

4.5 AVALIAÇÃO DA FORÇA DE LIGAÇÃO

Os gráficos seguintes ilustram as curvas tensão-deformação obtidas a partir de ensaios de tração realizados nos pares Si-safira ligados por termocompressão de In sob condições idênticas de pressão (0,4 MPa) e temperatura (145 °C), com uma espessura de In de 3,3 µm em cada substrato, depositado por evaporação por feixe de eletrões. O gráfico da Figura 4.26 corresponde à ligação feita num período de 30 minutos, onde a tensão máxima registada foi, aproximadamente, 0,68 MPa. O gráfico da Figura 4.27 corresponde à ligação feita por um período de 45 minutos, exibindo uma tensão máxima de cerca de 1,23 MPa. Os resultados obtidos para a força de ligação diferem significativamente das forças de ligação reportadas na literatura para o mesmo método (superiores a 16MPa) [85,101].

Os resultados sugerem uma variação na resistência da ligação com o tempo de termocompressão, embora não seja possível concluir com certeza a influência direta do tempo de ligação na resistência da mesma, dado as grandes diferenças na força de ligação para amostras semelhantes. O incorreto alinhamento dos suportes durante a colagem às amostras também poderá ter influenciado a resistência da ligação, uma vez que poderiam estar a ser aplicadas forças em direções indesejadas.

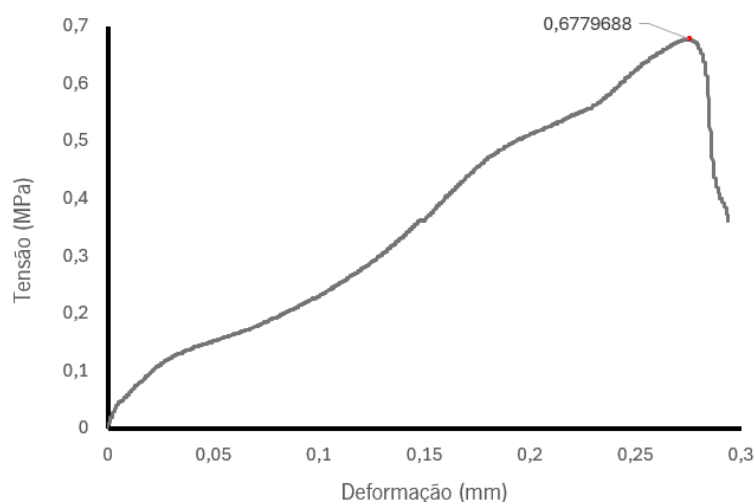


Figura 4.26 - Curva tensão-deformação do par Si-safira ligado a 0,4 MPa e 145 °C, durante 30 minutos. Os filmes metálicos de Cr e In foram depositados através de evaporação por feixe de elétrons.

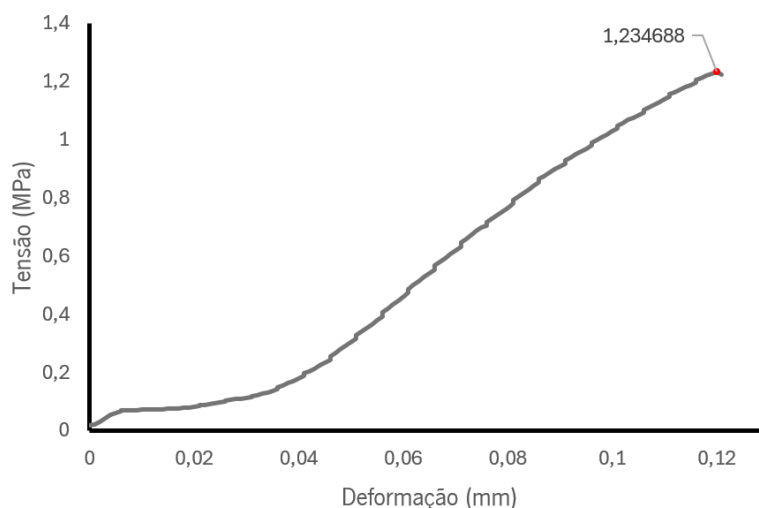


Figura 4.27 - Curva tensão-deformação do par Si-safira ligado a 0,4 MPa e 145 °C, durante 45 minutos. Os filmes metálicos de Cr e In foram depositados através de evaporação por feixe de elétrons.

O gráfico da Figura 4.28 ilustra a curva tensão-deformação de uma amostra após processo de termocompressão efetuado a uma pressão de 0,4 MPa e temperatura de 200 °C, durante 30 minutos, seguida de um recozimento pós-ligação de 30 minutos a 175 °C. A tensão máxima atingida foi de aproximadamente 1,50 MPa. Estes dados indicam que a amostra ligada mostrou uma resistência mecânica significativa antes da falha, superior a qualquer outro resultado obtido neste trabalho. No entanto, estes resultados continuam abaixo do que é documentado na literatura [85] e sugerem que, embora tenha ocorrido ligação, uma maior otimização dos parâmetros de

ligação, como a pressão, a temperatura, o tempo de recozimento e o estado da superfície, podem melhorar a integridade mecânica da ligação.

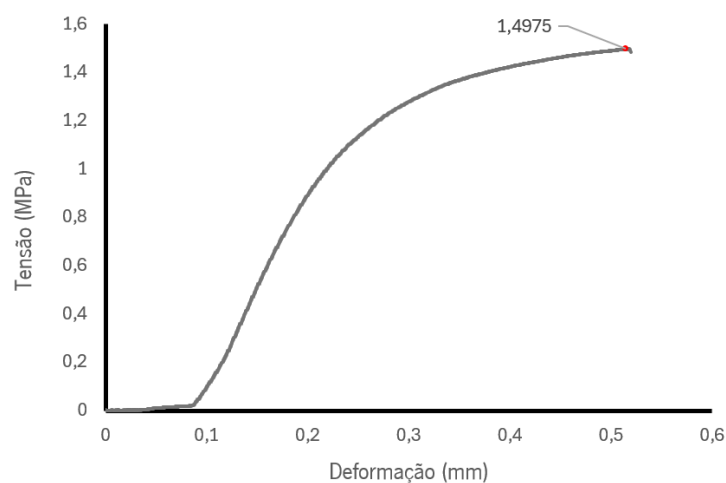


Figura 4.28 - Curva tensão-deformação do par Si-safira ligado a 0,4 MPa e 200 °C, durante 30 minutos, com 30 minutos de recozimento pós-ligação a 175 °C. Os filmes metálicos de Cr e In foram depositados através de evaporação por feixe de elétrons.

Por fim, a única ligação obtida com In (300 nm) depositado por evaporação térmica foi também analisada e a curva tensão-deformação encontra-se na Figura 4.29. A curva obtida a partir do ensaio mecânico mostra que a ligação entre os substratos apresentou uma tensão de rutura baixa, com o valor máximo a atingir aproximadamente 0,07 MPa. Após um breve aumento da tensão, a ligação deteriorou-se rapidamente, indicando que a resistência da mesma é insuficiente para suportar cargas mais elevadas. Este comportamento sugere uma resistência mecânica limitada na interface ligada, tornando-a inadequada para possíveis aplicações em células de vapor. Esta evidência sugere que esta amostra, apesar de ter mantido a ligação e ter resistido à preparação para estes testes, não apresentou uma força de ligação significativa, à semelhança das restantes amostras com In depositado por evaporação por feixe de elétrons.

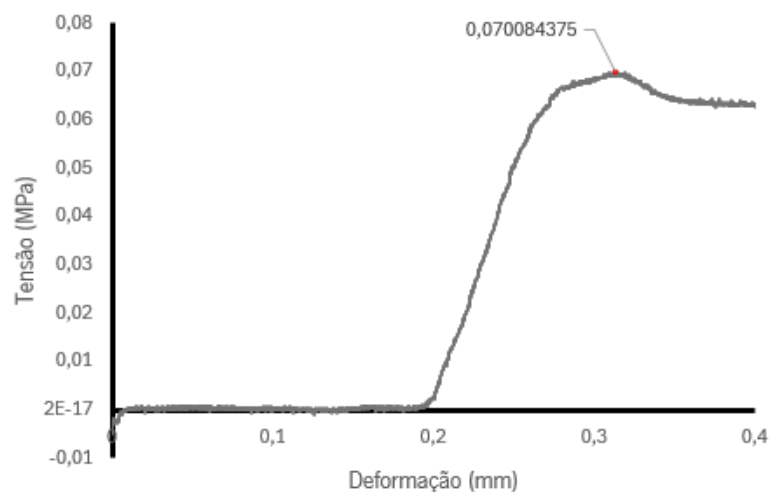


Figura 4.29 - Curva tensão-deformação do par Si-safira ligado a 0,3 MPa e 145 °C, durante 60 minutos. Os filmes metálicos foram depositados através de evaporação térmica.

5 CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Neste capítulo são apresentadas as conclusões resultantes do trabalho realizado no âmbito desta dissertação. Por fim são feitas sugestões de possíveis trabalhos futuros, com base no que foi concluído.

5.1 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação iniciou-se com o fabrico de células de vapor de Rb através do processo de ligação anódica. Com base nos resultados obtidos durante as experiências de ligação anódica, foi possível concluir que a ligação anódica dos substratos de vidro e Si apresentou alguns desafios, associados à limpeza e secagem das superfícies e à configuração e métodos utilizados no processo de ligação. Verificou-se a presença de defeitos na interface de ligação, com maior incidência na célula contendo o isótopo ^{87}Rb . Estes defeitos podem ter resultado de superfícies inadequadamente limpas, mau contacto entre os substratos, ou contaminação da câmara de vácuo. Apesar de tudo, a ligação mostrou-se suficientemente robusta para resistir ao processo de corte do vidro, sugerindo que, embora imperfeita, a ligação anódica foi bem-sucedida. As células foram depois submetidas ao processo de exposição ultravioleta. Quando aquecida, a célula de vapor com ^{85}Rb apresentou vapor no seu interior e sinais de condensação na parede de vidro. Contudo, a ausência de vapor na célula de ^{87}Rb , mesmo após aquecimento, sugere que não foi possível obter uma célula de ^{87}Rb , devendo-se possivelmente à composição da azida de Rb (processo químico realizado pelo grupo), à permeabilidade da célula ou aos parâmetros de exposição.

Relativamente à ligação de Si e safira, foram executadas diferentes técnicas de ligação, com o objetivo de testar a viabilidade e qualidade das mesmas. Inicialmente, optou-se pela técnica de ligação direta de substratos, na qual estes foram sujeitos a plasma de N_2 e O_2 em equipamentos distintos (RIE e ALD). Os resultados demonstraram uma fraca adesão para ambos os casos, que pode estar relacionada com diversos fatores, nomeadamente a limpeza ineficaz das superfícies, a elevada rugosidade da superfície ou a má otimização de parâmetros de ligação. As experiências mostraram que, sem uma secagem adequada, a adesão entre os substratos torna-se inconsistente, devido aos casos onde a presença de água residual na interface contribuiu para uma adesão ligeiramente mais forte. A deposição de uma camada intermédia de SiO_2 (5 nm) nos

substratos e o aquecimento durante o processo de ligação não melhoraram a adesão dos substratos. A ausência de ligação direta aponta para problemas semelhantes aos dos casos anteriores, com a adição das tensões residuais decorrentes das diferenças nos coeficientes de expansão térmica dos materiais. Assim, as dificuldades encontradas na ligação direta dos substratos de Si e safira sugerem a necessidade de adoção de processos de limpeza e preparação dos substratos mais eficazes, bem como uma possível reavaliação dos parâmetros utilizados na ligação, incluindo a aplicação de pressão durante o aquecimento.

Através do processo de termocompressão provou-se a ligação entre os substratos de safira e Si. Foram utilizadas diferentes técnicas de deposição de metais, juntamente com processos fotolitográficos, com o objetivo de aprimorar a ligação. No entanto, a aplicação de força, manualmente ou em testes de tração, revelou a inconsistência e fragilidade das ligações, havendo uma grande discrepância de resultados. As ligações em *hotplate* com metais depositados através de evaporação por feixe de elétrons foram, na sua maioria, bem-sucedidas, tendo-se obtido uma força de ligação máxima de 1,50 MPa. Para o caso de ligações efetuadas em *hotpress*, as ligações não apresentaram resistência suficiente para serem examinadas por ensaios mecânicos. Com metais depositados por evaporação térmica, nenhuma das ligações conseguidas satisfaz os critérios de durabilidade e resistência esperados, acabando por se separar antes de qualquer avaliação mecânica. Da mesma forma, a utilização de fotolitografia para deposições padronizadas de metais não se traduziu numa ligação. Vários fatores poderão ter afetado a qualidade e a durabilidade das ligações. Questões como a aplicação manual e não gradual de pressão, a ausência de um ambiente em vácuo, o alinhamento incorreto dos componentes e a potencial oxidação das camadas de In contribuíram para resultados inconsistentes. Estes fatores realçam a necessidade de condições mais controladas e de procedimentos otimizados para melhorar a resistência e a fiabilidade da ligação dos substratos. Os resultados obtidos sugerem, por fim, que maior espessura e rugosidade do filme fino de In resultam numa melhor ligação entre o par Si-safira.

5.2 TRABALHO FUTURO

Em primeiro lugar, é esperado como trabalho futuro um aperfeiçoamento e otimização das técnicas de deposição de metais, nomeadamente do In e do Cr. A qualidade e a espessura dos filmes metálicos desempenham um papel crucial para garantir uma ligação robusta entre os substratos. Uma melhor otimização de parâmetros como a taxa de deposição, a temperatura do

substrato e os níveis de vácuo podem ser fatores preponderantes para aperfeiçoar o processo de deposição, melhorando, consequentemente, a qualidade da ligação.

Outro aspeto importante que requer mais investigação é a técnica de ligação do par Si-safira, especificamente a ligação por termocompressão de In. O processo utilizado neste estudo não foi realizado num ambiente controlado, faltando-lhe o controlo térmico e a capacidade de aplicar pressão gradualmente em condições de vácuo. Como trabalho futuro espera-se o desenvolvimento de uma configuração mais sofisticada, idealmente numa câmara de vácuo com controlo preciso da temperatura e aplicação gradual de pressão.

Por último, a exploração do fabrico de células de vapor inteiramente baseadas em substratos de safira e Si representa um elevado potencial. A elevada transparência ótica e as propriedades térmicas da safira poderão conduzir ao desenvolvimento de células de vapor com características superiores. Como trabalho futuro espera-se a integração destes materiais em células de vapor completas, e o estudo do uso de safira na estabilidade, sensibilidade e resolução das células de vapor.

REFERÊNCIAS

- [1] B.J. Roth, Biomagnetism: The First Sixty Years, *Sensors* 23 (2023). <https://doi.org/10.3390/s23094218>.
- [2] H.-J. Krause, H. Dong, Biomagnetic Sensing, in: 2017: pp. 449–474. https://doi.org/10.1007/5346_2017_13.
- [3] G. Baule, R. McFee, Detection of the magnetic field of the heart, *Am Heart J* 66 (1963) 95–96. [https://doi.org/10.1016/0002-8703\(63\)90075-9](https://doi.org/10.1016/0002-8703(63)90075-9).
- [4] D. Cohen, Magnetoencephalography: Evidence of Magnetic Fields Produced by Alpha-Rhythm Currents, *Science* (1979) 161 (1968) 784–786. <https://doi.org/10.1126/science.161.3843.784>.
- [5] E. Boto, N. Holmes, J. Leggett, G. Roberts, V. Shah, S.S. Meyer, L.D. Muñoz, K.J. Mullinger, T.M. Tierney, S. Bestmann, G.R. Barnes, R. Bowtell, M.J. Brookes, Moving magnetoencephalography towards real-world applications with a wearable system, *Nature* 555 (2018) 657–661. <https://doi.org/10.1038/nature26147>.
- [6] J.A. Kim, K.D. Davis, Magnetoencephalography: physics, techniques, and applications in the basic and clinical neurosciences, *J Neurophysiol* 125 (2021) 938–956. <https://doi.org/10.1152/jn.00530.2020>.
- [7] S. Rampp, H. Stefan, X. Wu, M. Kaltenhäuser, B. Maess, F.C. Schmitt, C.H. Wolters, H. Hamer, B.S. Kasper, S. Schwab, A. Doerfler, I. Blümcke, K. Rössler, M. Buchfelder, Magnetoencephalography for epileptic focus localization in a series of 1000 cases, *Brain* 142 (2019) 3059–3071. <https://doi.org/10.1093/brain/awz231>.
- [8] R. Salmelin, P. Kiesilä, K. Uutela, E. Service, O. Salonen, Impaired visual word processing in dyslexia revealed with magnetoencephalography, *Ann Neurol* 40 (1996) 157–162. <https://doi.org/10.1002/ana.410400206>.
- [9] J. Volkmann, M. Joliot, A. Mogilner, A.A. Ioannides, F. Lado, E. Fazzini, U. Ribary, R. Llinas, Central motor loop oscillations in parkinsonian resting tremor revealed magnetoencephalography, *Neurology* 46 (1996) 1359–1359. <https://doi.org/10.1212/WNL.46.5.1359>.
- [10] S.M. Bowyer, S.K. Aurora, J.E. Moran, N. Tepley, K.M.A. Welch, Magnetoencephalographic fields from patients with spontaneous and induced migraine aura, *Ann Neurol* 50 (2001) 582–587. <https://doi.org/10.1002/ana.1293>.

- [11] J. Hall, M. Hall, Guyton and Hall Textbook of Medical Physiology, 14th ed., Elsevier, 2020.
- [12] S. Abdelhady, Proper Understanding of the Nerve Impulses and the Action Potential, *World J Neurosci* 13 (2023) 103–117. <https://doi.org/10.4236/wjns.2023.133007>.
- [13] The principles of nerve cell communication., *Alcohol Health Res World* 21 (1997) 107–8. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15704344>.
- [14] Nerve Action Potential and Propagation, in: *Basic Physiology for Anaesthetists*, Cambridge University Press, 2019: pp. 225–230. <https://doi.org/10.1017/9781108565011.055>.
- [15] M. Hämäläinen, R. Hari, R.J. Ilmoniemi, J. Knuutila, O. V. Lounasmaa, Magnetoencephalography—theory, instrumentation, and applications to noninvasive studies of the working human brain, *Rev Mod Phys* 65 (1993) 413–497. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.65.413>.
- [16] R. Hari, L. Parkkonen, M. Hämäläinen, Basic Principles of Magnetoencephalography, in: *Brain Mapping: An Encyclopedic Reference*, Elsevier Inc., 2015: pp. 117–121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397025-1.00012-9>.
- [17] M.J. Brookes, J. Leggett, M. Rea, R.M. Hill, N. Holmes, E. Boto, R. Bowtell, Magnetoencephalography with optically pumped magnetometers (OPM-MEG): the next generation of functional neuroimaging, *Trends Neurosci* 45 (2022) 621–634. <https://doi.org/10.1016/j.tins.2022.05.008>.
- [18] T. Denis, W. Kai, S. Renata, W. Jian-Ping, Feasibility study of magnetic sensing for detecting single-neuron action potentials, *Annals of Biomedical Science and Engineering* 6 (2022) 019–029. <https://doi.org/10.29328/journal.abse.1001018>.
- [19] P. Seidel, *Applied Superconductivity: Handbook on Devices and Applications*, John Wiley & Sons, 2015.
- [20] A. Vettoliere, P. Silvestrini, C. Granata, Superconducting quantum magnetic sensing, in: *Quantum Materials, Devices, and Applications*, Elsevier, 2023: pp. 43–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820566-2.00001-6>.
- [21] S. Baillet, Magnetoencephalography for brain electrophysiology and imaging, *Nat Neurosci* 20 (2017) 327–339. <https://doi.org/10.1038/nn.4504>.

- [22] M. Schmelz, R. Stolz, Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) Magnetometers, in: 2017: pp. 279–311. https://doi.org/10.1007/978-3-319-34070-8_10.
- [23] I. Hilschenz, Y. Ito, H. Natsukawa, T. Oida, T. Yamamoto, T. Kobayashi, Remote detected Low-Field MRI using an optically pumped atomic magnetometer combined with a liquid cooled pre-polarization coil, *Journal of Magnetic Resonance* 274 (2017) 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2016.11.006>.
- [24] A. Fabricant, I. Novikova, G. Bison, How to build a magnetometer with thermal atomic vapor: a tutorial, *New J Phys* 25 (2023) 025001. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/acb840>.
- [25] K. Xu, X. Ren, Y. Xiang, M. Zhang, X. Zhao, K. Ma, Y. Tian, D. Wu, Z. Zeng, G. Wang, Multi-Parameter Optimization of Rubidium Laser Optically Pumped Magnetometers with Geomagnetic Field Intensity, *Sensors* 23 (2023) 8919. <https://doi.org/10.3390/s23218919>.
- [26] T.M. Tierney, N. Holmes, S. Mellor, J.D. López, G. Roberts, R.M. Hill, E. Boto, J. Leggett, V. Shah, M.J. Brookes, R. Bowtell, G.R. Barnes, Optically pumped magnetometers: From quantum origins to multi-channel magnetoencephalography, *Neuroimage* 199 (2019) 598–608. <https://doi.org/10.1016/j.neuroimage.2019.05.063>.
- [27] W. HAPPER, Optical Pumping, *Rev Mod Phys* 44 (1972) 169–249. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.44.169>.
- [28] K. Liu, J. Shang, J. Zhang, X. Yue, C. Ye, J. Zhang, C.P. Wong, Microfabricated SERF Atomic Magnetometers for Measurement of Weak Magnetic Field, in: *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.*, 2020: pp. 991–996. <https://doi.org/10.1109/ECTC32862.2020.00161>.
- [29] S. Zhang, Y. Zhou, F. Lu, Y. Yan, W. Wang, B. Zhou, Y. Zhai, J. Lu, M. Ye, Temperature characteristics of Rb-N₂ single-beam magnetometer with different buffer gas pressures, *Measurement (Lond)* 215 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2023.112860>.
- [30] S. Bao, Y. Wang, K. Lina, L. Zhang, B. Wang, W.A. Sasangka, K.E.K. Lee, S.J. Chua, J. Michel, E. Fitzgerald, C.S. Tan, K.H. Lee, A review of silicon-based wafer bonding processes, an approach to realize the monolithic integration of Si-CMOS and III–V-on-Si

wafers, *Journal of Semiconductors* 42 (2021) 023106. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/42/2/023106>.

[31] ASM International Handbook Committee, American Society for Metals Joining Division, *Welding Fundamentals and Processes*, ASM International, 2011. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v06a.9781627081740>.

[32] C.H. Tsau, S.M. Spearing, M.A. Schmidt, Characterization of Wafer-Level Thermocompression Bonds, *Journal of Microelectromechanical Systems* 13 (2004) 963–971. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2004.838393>.

[33] S. Farrens, M.S. Sood, *Wafer Level Packaging: Balancing Device Requirements and Materials Properties*, 2008. <https://www.researchgate.net/publication/228597357>.

[34] B. Rebhan, V. Dragoi, Oxide Removal for Low-Temperature Metal Thermo-Compression Wafer Bonding, in: *2019 6th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D)*, IEEE, 2019: pp. 7–7. <https://doi.org/10.23919/LTB-3D.2019.8735225>.

[35] P. Ramm, J.J. Lu, M.M. V. Taklo, *Handbook of Wafer Bonding*, Wiley, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527644223>.

[36] G. Wallis, D.I. Pomerantz, Field Assisted Glass-Metal Sealing, *J Appl Phys* 40 (1969) 3946–3949. <https://doi.org/10.1063/1.1657121>.

[37] A. Cozma, H. Jakobsen, Anodic bonding, in: *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, Elsevier, 2020: pp. 581–592. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817786-0.00024-4>.

[38] H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, Y. Le Tiec, L. Di Cioccio, C. Morales, A.M. Charvet, C. Deguet, Overview of recent direct wafer bonding advances and applications, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 1 (2011) 043004. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/1/4/043004>.

[39] T. Suga, T.H. Kim, M.M.R. Howlader, Combined process for wafer direct bonding by means of the surface activation method, in: *2004 Proceedings. 54th Electronic Components and Technology Conference (IEEE Cat. No.04CH37546)*, IEEE, n.d.: pp. 484–490. <https://doi.org/10.1109/ECTC.2004.1319383>.

[40] K. Henttinen, T. Suni, Silicon Direct Bonding, in: *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, Elsevier, 2015: pp. 591–598. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-29965-7.00029-4>.

- [41] D. Li, X. Cui, M. Du, Y. Zhou, F. Lan, Effect of Combined Hydrophilic Activation on Interface Characteristics of Si/Si Wafer Direct Bonding, *Processes* 9 (2021) 1599. <https://doi.org/10.3390/pr9091599>.
- [42] F. Niklaus, G. Stemme, J.-Q. Lu, R.J. Gutmann, Adhesive wafer bonding, *J Appl Phys* 99 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2168512>.
- [43] J. Kim, I. Kim, Y. Choi, K.-W. Paik, Studies on the Polymer Adhesive Wafer Bonding Method Using Photo-Patternable Materials for MEMS Motion Sensors Applications, *IEEE Trans Compon Packaging Manuf Technol* 2 (2012) 1118–1127. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2011.2178242>.
- [44] P. Knapkiewicz, Technological assessment of MEMS alkali vapor cells for atomic references, *Micromachines (Basel)* 10 (2019). <https://doi.org/10.3390/mi10010025>.
- [45] Y. Ji, J. Shang, Y. Chen, C.-P. Wong, Preparation of a Micro Rubidium vapor cell and its integration in a chip-scale atomic magnetometer, in: *2014 IEEE 64th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, IEEE, 2014: pp. 1488–1491. <https://doi.org/10.1109/ECTC.2014.6897490>.
- [46] X. Wang, M. Ye, F. Lu, Y. Mao, H. Tian, J. Li, Recent Progress on Micro-Fabricated Alkali Metal Vapor Cells, *Biosensors (Basel)* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/bios12030165>.
- [47] S. Chen, Y. Ruan, B. Ma, A new packaging method of alkali metal simple substrate and related key techniques, in: *Key Eng Mater*, Trans Tech Publications Ltd, 2013: pp. 1361–1366. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.562-565.1361>.
- [48] S. Woetzel, F. Talkenberg, T. Scholtes, R. Ijsselsteijn, V. Schultze, H.G. Meyer, Lifetime improvement of micro-fabricated alkali vapor cells by atomic layer deposited wall coatings, *Surf Coat Technol* 221 (2013) 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.044>.
- [49] J. Su, Ke Deng, Zhong Wang, D. Guo, Microfabrication of ⁸⁵Rb vapor cell for chip-scale atomic clocks, in: *2009 IEEE International Frequency Control Symposium Joint with the 22nd European Frequency and Time Forum*, IEEE, 2009: pp. 1016–1018. <https://doi.org/10.1109/FREQ.2009.5168346>.
- [50] M. Hasegawa, R.K. Chutani, R. Boudot, L. Mauri, C. Gorecki, X. Liu, N. Passilly, Effects of getters on hermetically sealed micromachined cesium–neon cells for atomic

- clocks, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 23 (2013) 055022. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/5/055022>.
- [51] V.G. Lucivero, A. Zaroni, G. Corrielli, R. Osellame, M.W. Mitchell, Laser-written vapor cells for chip-scale atomic sensing and spectroscopy, *Opt Express* 30 (2022) 27149. <https://doi.org/10.1364/oe.469296>.
- [52] V. Pishchik, L.A. Lytvynov, E.R. Dobrovinskaya, *Sapphire*, Springer US, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-85695-7>.
- [53] J. Kitching, Chip-scale atomic devices, *Appl Phys Rev* 5 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5026238>.
- [54] S. Knappe, V. Gerginov, P.D.D. Schwindt, V. Shah, H.G. Robinson, L. Hollberg, J. Kitching, Atomic vapor cells for chip-scale atomic clocks with improved long-term frequency stability, *Opt Lett* 30 (2005) 2351. <https://doi.org/10.1364/OL.30.002351>.
- [55] W.C. Griffith, S. Knappe, J. Kitching, Femtotesla atomic magnetometry in a microfabricated vapor cell, *Opt Express* 18 (2010) 27167. <https://doi.org/10.1364/OE.18.027167>.
- [56] T. Overstolz, J. Haesler, G. Bergonzi, A. Pezous, P.-A. Clerc, S. Ischer, J. Kaufmann, M. Despont, Wafer scale fabrication of highly integrated rubidium vapor cells, in: 2014 IEEE 27th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), IEEE, 2014: pp. 552–555. <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2014.6765700>.
- [57] H.M. Pereira, E.M.F. Vieira, J.A. Rodrigues, J.H. Correia, M.J. Maciel, Towards low-temperature anodic bonding for RbN₃-filled MEMS atomic vapor cells and defect inspection by OCT, *Sens Actuators A Phys* 371 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115305>.
- [58] S. Karlen, J. Haesler, T. Overstolz, G. Bergonzi, S. Lecomte, Sealing of MEMS Atomic Vapor Cells Using Cu-Cu Thermocompression Bonding, *Journal of Microelectromechanical Systems* 29 (2020) 95–99. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2019.2949349>.
- [59] M. Agrawal, B. Manohar, K. Nagarajaiah, Cu-Cu thermo compression wafer bonding techniques for micro-system integration, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* 28 (2021). <https://doi.org/10.56042/ijems.v28i2.43997>.

- [60] R. Straessle, M. Pellaton, C. Affolderbach, Y. Pétremand, D. Briand, G. Miletì, N.F. De Rooij, Low-temperature indium-bonded alkali vapor cell for chip-scale atomic clocks, *J Appl Phys* 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4789942>.
- [61] R.M. Noor, N. Kulachenkov, M.H. Asadian, A.M. Shkel, Study on Mems Glassblown Cells for NMR Sensors, in: 2019 IEEE International Symposium on Inertial Sensors and Systems (INERTIAL), IEEE, 2019: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/ISISS.2019.8739655>.
- [62] Y. Ji, J. Shang, Q. Gan, L. Wu, C.P. Wong, Improvement of sensitivity by using microfabricated spherical alkali vapor cells for chip-scale atomic magnetometers, *IEEE Trans Compon Packaging Manuf Technol* 8 (2018) 1715–1722. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2018.2868313>.
- [63] E.J. Eklund, A.M. Shkel, S. Knappe, E. Donley, J. Kitching, Glass-blown spherical microcells for chip-scale atomic devices, *Sens Actuators A Phys* 143 (2008) 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.10.006>.
- [64] W. Li, T. Liang, Y. Chen, P. Jia, J. Xiong, Y. Hong, C. Lei, Z. Yao, L. Qi, W. Liu, Interface characteristics of sapphire direct bonding for high-temperature applications, *Sensors (Switzerland)* 17 (2017). <https://doi.org/10.3390/s17092080>.
- [65] M. Bachman, Cleaning Procedures for Silicon Wafers INRF application note Process names: SOLVENTCLEAN + RCA01 + HFDIP, 2002. <http://mitghmr.spd.louisville.edu/lutz/resources/sops/>.
- [66] K. Takeuchi, T. Suga, Sequential Plasma Activation Bonding of Sapphire using SiO₂ Intermediate Layer, in: 2022 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), IEEE, 2022: pp. 15–16. <https://doi.org/10.23919/ICEP55381.2022.9795608>.
- [67] M.R. Howlader, H. Itoh, T. Suga, M. Kim, Sequential Plasma Activated Process for Silicon Direct Bonding, *ECS Trans* 3 (2006) 191–202. <https://doi.org/10.1149/1.2357070>.
- [68] K. Takeuchi, F. Mu, A. Yamauchi, T. Suga, Sequential Plasma Activation for Low Temperature Bonding of Aluminosilicate Glass, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 10 (2021) 054007. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abfd4b>.
- [69] Y. Li, S. Wang, B. Sun, H. Chang, W. Zhao, X. Zhang, H. Liu, Room Temperature Wafer Bonding by Surface Activated ALD-Al₂O₃, *ECS Trans* 50 (2013) 303–311. <https://doi.org/10.1149/05007.0303ecst>.

- [70] G. Youssef, Characterization of polymers, in: *Applied Mechanics of Polymers*, Elsevier, 2022: pp. 273–299. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821078-9.00016-8>.
- [71] J. Zhang, H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, Fuel Cell Degradation and Failure Analysis, in: *Pem Fuel Cell Testing and Diagnosis*, Elsevier, 2013: pp. 283–335. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53688-4.00011-5>.
- [72] A. Di Gianfrancesco, Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations, in: *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, Elsevier, 2017: pp. 197–245. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00008-7>.
- [73] H. Ardebili, M.G. Pecht, Defect and Failure Analysis Techniques for Encapsulated Microelectronics, in: *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*, Elsevier, 2009: pp. 287–350. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1576-0.50010-3>.
- [74] G. MABILLEAU, A. SABOKBAR, In vitro biological test methods to evaluate bioresorbability, in: *Degradation Rate of Bioresorbable Materials*, Elsevier, 2008: pp. 145–160. <https://doi.org/10.1533/9781845695033.3.145>.
- [75] H. Wang, P.K. Chu, Surface Characterization of Biomaterials, in: *Characterization of Biomaterials*, Elsevier, 2013: pp. 105–174. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415800-9.00004-8>.
- [76] L. Mei, G. Guan, Profilometry and atomic force microscopy for surface characterization, *Nano TransMed* 2 (2023) e9130017. <https://doi.org/10.26599/NTM.2023.9130017>.
- [77] J. Rusnák, M. Zeleňák, J. Valíček, M. Kadnár, S. Hloch, P. Hlaváček, M. Kušnerová, R. Čep, J. Kadnár, Measurement of titanium surface roughness created by non-conventional cutting technology, *Research in Agricultural Engineering* 57 (2011) S57–S60. <https://doi.org/10.17221/48/2010-RAE>.
- [78] H. Farhat, Materials and coating technologies, in: *Operation, Maintenance, and Repair of Land-Based Gas Turbines*, Elsevier, 2021: pp. 63–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821834-1.00007-1>.
- [79] C. Kumar, C.P. Paul, M. Das, K.S. Bindra, Fiber laser welding of Ti-6Al-4V alloy, in: *Advanced Welding and Deforming*, Elsevier, 2021: pp. 23–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822049-8.00002-5>.

- [80] R. Singh, Mechanical Properties and Testing of Metals, in: Applied Welding Engineering, Elsevier, 2012: pp. 87–94. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391916-8.00011-X>.
- [81] N. Saba, M. Jawaid, M.T.H. Sultan, An overview of mechanical and physical testing of composite materials, in: Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites, Elsevier, 2019: pp. 1–12. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00001-1>.
- [82] J.R.. Davis, Introduction to Tensile Testing, in: Tensile Testing, ASM International, 2004: pp. 1–12. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.tt2.t51060001>.
- [83] O. Kraft, Thin Films: Mechanical Testing, in: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 2001: pp. 9257–9261. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01669-7>.
- [84] D. Adamovic, F. Zivic, Static Mechanical Characterization of Ceramic Matrix Composites (CMCs), in: Encyclopedia of Materials: Composites, Elsevier, 2021: pp. 158–182. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819724-0.00069-0>.
- [85] R. Straessle, Y. Pétremand, D. Briand, M. Dadras, N.F. De Rooij, Low-temperature thin-film indium bonding for reliable wafer-level hermetic MEMS packaging, Journal of Micromechanics and Microengineering 23 (2013). <https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/7/075007>.
- [86] R. Straessle, Y. Pétremand, D. Briand, N.F. de Rooij, Evaluation of Thin Film Indium Bonding at Wafer Level, Procedia Eng 25 (2011) 1493–1496. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.369>.
- [87] R. Straessle, M. Pellaton, C. Affolderbach, Y. Pétremand, D. Briand, G. Mileti, N.F. De Rooij, Microfabricated alkali vapor cell with anti-relaxation wall coating, Appl Phys Lett 105 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4891248>.
- [88] T.J. Rinke, C. Koch, Photolithography: Basics of Microstructuring, 1st Edition, MicroChemicals GmbH, 2017.
- [89] J.X.J. Zhang, K. Hoshino, Fundamentals of Nano/Microfabrication and Effect of Scaling, in: Molecular Sensors and Nanodevices, Elsevier, 2014: pp. 43–101. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7631-3.00002-8>.

- [90] A. Bashir, T.I. Awan, A. Tehseen, M.B. Tahir, M. Ijaz, Interfaces and surfaces, in: Chemistry of Nanomaterials, Elsevier, 2020: pp. 51–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818908-5.00003-2>.
- [91] F. Lévy, Film Growth and Epitaxy: Methods, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01012-2>.
- [92] A. Bashir, T.I. Awan, A. Tehseen, M.B. Tahir, M. Ijaz, Interfaces and surfaces, in: Chemistry of Nanomaterials, Elsevier, 2020: pp. 51–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818908-5.00003-2>.
- [93] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Thin Film Processes, in: Thin Film Materials Technology, Elsevier, 2004: pp. 17–69. <https://doi.org/10.1016/B978-081551483-1.50003-4>.
- [94] D.M. Mattox, Introduction, in: Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Elsevier, 2010: pp. 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00001-0>.
- [95] D. Depla, S. Mahieu, J.E. Greene, Sputter Deposition Processes, in: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Elsevier, 2010: pp. 253–296. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3>.
- [96] A. Borók, K. Laboda, A. Bonyár, PDMS bonding technologies for microfluidic applications: A review, Biosensors (Basel) 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/bios11080292>.
- [97] S. Karlen, J. Gobet, T. Overstolz, J. Haesler, S. Lecomte, Lifetime assessment of RbN₃-filled MEMS atomic vapor cells with Al₂O₃ coating, Opt Express 25 (2017) 2187. <https://doi.org/10.1364/OE.25.002187>.
- [98] R. Zaouk, B.Y. Park, M.J. Madou, Introduction to microfabrication techniques., Methods Mol Biol 321 (2006) 5–15. <https://doi.org/10.1385/1-59259-997-4.3>.
- [99] M. Avellaneda, A. Boasso, M. Sirena, S. Roa, Annealing effects on photoresist films' mechanical and chemical resistance, Surfaces and Interfaces 41 (2023) 103181. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103181>.
- [100] H. Schoeller, J. Cho, Oxidation and reduction behavior of pure indium, J Mater Res 24 (2009) 386–393. <https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0040>.

[101] R. Straessle, Y. Petremand, D. Briand, N.F. de Rooij, Leak rate and reliability of low temperature thin-film indium bonding, in: 2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSensors XXVII), IEEE, 2013: pp. 814–817. <https://doi.org/10.1109/Transducers.2013.6626891>.