



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Nuno Arantes Barbosa Mendanha Vieira

**Célula de vapor de rubídio em silício
micromaquinado para
magnetoencefalografia**



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

José Nuno Arantes Barbosa
Mendanha Vieira

**Célula de vapor de rubídio em silício
micromaquinado para
magnetoencefalografia**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica
Eletrónica Médica

Trabalho efetuado sob a orientação do Professor
Marino Jesus Correia Maciel

outubro de 2022

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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 RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND

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

Agradecimentos

Começo por agradecer ao meu orientador, Doutor Marino Maciel e ao meu colega de trabalho Hugo Pereira, por toda a orientação, disponibilidade e paciência que demonstraram ao longo desta dissertação. Foram, durante todo este ano, um apoio imprescindível e uma motivação fundamental nos momentos mais complicados. Agradeço, também, ao professor José Higinio Correia pela oportunidade de trabalhar neste projeto e a todos os colegas de laboratório de S.Cosme , Eliana Vieira, Artur Rodrigues, Sara Pimenta, Manuel Silva, Rui Freitas, Bruno Esteves, Rúben Freitas e ao Nuno pelo constante bem-estar e simpatia, e pelos contributos valiosos e recomendações. Um agradecimento especial também à perú Carlota e aos patos pela sua companhia ao longo deste ano. A todos os meus amigos, não existem palavras para descrever a minha gratidão por todos os momentos vividos. Foram anos inigualáveis e espero que se continuem a criar histórias como aquelas que, neste momento, preenchem a nossa memória. Que continuem a vir as sextas no reboque, os separadores, o karaoke no PDF (se este voltar a abrir), as fotos com pessoal aleatório, os Quizzes à terça-feira e as férias em “Benda Nova”. Um profundo agradecimento ao Juvas, ao Florival, ao João Borlido e ao Cardi pelo ânimo, pela disponibilidade e pelos jogos de Geoguesser ao longo deste ano, e ainda ao André, ao Nunes, ao Gummy, ao Migup, ao 50, ao Freitas, ao Henrique, ao Nelson, à Marta, à Inês e a todos os meus amigos por serem, também eles, uma presença essencial nestes anos que foram uma boa viagem. À Sofia, um especial obrigado por lidar comigo diariamente; obrigado pelos bons momentos, pelos desabafos, pelos incentivos e pela compreensão nos dias mais difíceis. Aos meus pais e ao meu irmão, estarei eternamente agradecido por todas as conversas, por todos os sacrifícios, por todo o apoio e por todo o incentivo fornecido ao longo desta jornada.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico 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

Célula de vapor de rubídio em silício micromaquinado para Magnetoencefalografia

A magnetoencefalografia (MEG) é um exame que permite realizar o mapeamento da eletrofisiologia cerebral, tendo por isso uma contribuição bastante considerável em estudos neurocientíficos. No entanto, este exame é baseado atualmente em sensores SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) apresentando como desvantagens o elevado volume do equipamento, necessidade de arrefecimento criogénico, não portabilidade e custos de manutenção elevados. Os magnetómetros de bombeamento ótico (OPMs) apresentam-se como alternativa promissora. Os OPMs têm uma sensibilidade elevada, equiparável aos sensores SQUID, apresentando como vantagem a possibilidade de criação de uma touca cerebral flexível, ajustável à cabeça de cada paciente.

A sensorização por OPMs recorre a uma fonte de luz, a uma célula de vapor de um metal alcalino e a um fotodetector. O elemento principal dos OPMs é a célula de vapor, sendo que os principais objetivos desta dissertação de mestrado são o estudo e fabrico de uma célula de vapor de metal alcalino, recorrendo a tecnologias de microfabricação. O rubídio (Rb), particularmente o isótopo ^{87}Rb , é o metal alcalino que apresenta maior sensibilidade a campos magnéticos do cérebro. Após micromaquinagem do silício para criação da cavidade da célula, recorre-se à técnica *anodic bonding*, que permite fazer a ligação permanente vidro-silício-vidro e a selagem da célula. O *anodic bonding* foi testado a diferentes temperaturas (225°C a 300°C), para uma tensão DC de 1000 V. Com maior força de ligação (> 500 N), maior homogeneidade na interface e menor quantidade de defeitos (inspeção por imagens SEM e por imagens microscópicas), as ligações que ocorreram a 275°C e 300°C apresentam melhores resultados, permitindo melhores resultados de adesão. Após primeiro *anodic bonding* à pressão atmosférica, uma solução aquosa de azida de Rb é pipetada na cavidade da célula. Esta solução é depois evaporada a 100°C, seguindo-se o segundo *anodic bonding* em vácuo, de modo a não existir oxigénio no interior da célula, que reage com o Rb. Depois de obtida a célula, procede-se à decomposição da azida de Rb através de exposição ultravioleta a 254 nm, em vapor de Rb e azoto (N_2).

Os trabalhos desenvolvidos no âmbito desta dissertação representam um passo essencial na miniaturização das células de vapor de metal alcalino, componente principal dos OPMs para aplicações MEG.

Palavras-Chave: *anodic bonding*, célula de vapor de metal alcalino, magnetómetro de bombeamento ótico, MEMS, rubídio-87.

ABSTRACT

Rubidium vapor cell in micromachined silicon for magnetoencephalography

Magnetoencephalography (MEG) is an exam that allows the mapping of brain's electrophysiology, having a considerable contribution in neuroscientific studies. However, this exam is currently based on Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) sensors and presents some disadvantages, such as the high volume of the equipment, the need for cryogenic cooling, non-portability, and high maintenance costs.

Optical pumping magnetometers (OPMs) are the most promising alternative to SQUID sensors, being extensively studied in the literature. The OPMs present high sensitivity, comparable to SQUID and allow flexible implementation on a brain cap, adjustable to the head of the patient.

OPM uses a light source, an alkali vapor cell, and a photodetector. The active part of this device is the alkali-metal vapor cell. Thus, the main objectives of this dissertation are the study and fabrication of this component using microfabrication technologies.

The rubidium (Rb), particularly the 87-isotope, is the alkali-metal material that presents the best value of sensibility for brain magnetic field measurements. After silicon micromachining for the creation of a cavity in the cell, it is used the anodic bonding technique, which allows a permanent connection between glass and silicon, and the cell sealing. The anodic bonding was tested at different temperatures (225°C to 300°C), with a 1000 V DC voltage. The process at 275°C and 300°C present higher bonding force (> 500 N), better homogeneity in the interface, and a low number of defects (inspection through Scanning electron microscope (SEM) and microscope images), allowing better adhesion results. After the first anodic bonding at atmospheric pressure, the aqueous solution of the rubidium azide (RbN_3) is pipetted into the vapor cell cavity. This solution is then evaporated at 100°C, and a second anodic bonding in vacuum is applied. In this way, there is no oxygen inside the cell, so as not to react with Rb. After the second bonding of the cell, the decomposition of the RbN_3 is performed, through the exposition to UV (ultraviolet) radiation, using a 254 nm lamp, Rb vapor and N_2 vapor are obtained.

The work developed in this dissertation represents an essential step toward the miniaturization of alkali-metal vapor cells, the main component of OPMs for MEG applications.

Keywords: alkali-metal vapor cell, anodic bonding, MEMS, optically pumped magnetometer (OPM), rubidium-87

Índice

1	Introdução	1
1.1	Sinal biomagnético cerebral e a sua importância	2
1.2	Sistema MEG convencional	3
1.3	Magnetómetros de bombeamento ótico- OPMs	5
1.4	Motivação e objetivos	7
1.5	Estrutura da dissertação	8
2	Magnetómetros de bombeamento ótico: Estado de arte	9
2.1	Princípio de funcionamento dos OPMs	10
2.2	Revisão dos sistemas OPMs existentes	12
2.3	Microfabricação de células de vapor de metal alcalino	15
2.3.1	Principais materiais utilizados no fabrico de OPMs	15
2.3.2	Métodos de ligação de <i>wafers</i>	16
2.3.3	Micromaquinagem dos substratos	19
2.3.4	União de <i>Wafers</i> em células de vapor de metais alcalinos	21
2.3.5	Métodos de introdução de metais alcalinos nas células de vapor	28
2.3.6	Considerações finais	35
3	Metodologia	37
3.1	Micromaquinagem de <i>wafers</i> de silício	38
3.2	<i>Anodic Bonding</i> - ligação de Substratos de silício e borossilicato	39
3.2.1	Procedimentos pré-ligação	40
3.2.2	<i>Anodic bonding</i> à pressão atmosférica e em vácuo	41
3.2.1	Métodos de caracterização do processo de <i>anodic bonding</i>	44
3.3	Obtenção do vapor de metal alcalino	46
3.3.1	Reações químicas preliminares para obtenção da azida de rubídio	46
3.3.2	Decomposição da $^{85}\text{RbN}_3$ em vapor de rubídio	51
4	Resultados e discussão	52
4.1	Processo de <i>Anodic Bonding</i>	53
4.2	Caracterização do processo de <i>Anodic Bonding</i>	55
4.2.1	<i>Anodic bonding</i> a 300°C	55
4.2.2	<i>Anodic bonding</i> a 275°C	58

4.2.3	<i>Anodic bonding</i> a 250°C.....	60
4.2.4	<i>Anodic bonding</i> a 225°C.....	63
4.2.5	Análise comparativa das diferentes temperaturas	66
4.3	Célula de vapor micromaquinada com vapor de rubídio	66
4.3.1	Resultados após micropipetagem da azida de rubídio	66
4.3.2	Resultados após selagem e exposição à radiação ultravioleta	68
5	Conclusões e trabalho futuro	71
5.1	Conclusões.....	72
5.2	Trabalho futuro	73
	Referências bibliográficas	75

Índice de Figuras

Figura 1.1-Fisiologia de uma sinapse (adaptado de [80]).	3
Figura 1.2 - Dispositivo MEG convencional baseado no uso de SQUIDs.	4
Figura 1.3 - Estrutura: (A) de um SQUID MEG e (B) de OPM MEG (adaptado de [16]).	7
Figura 2.1 - Esquema de um OPM composto por uma célula de vapor de rubídio, resistência de aquecimento e sensor ótico.	10
Figura 2.2 - Princípio de funcionamento de um OPM: a) ausência de campo magnético e transmitância máxima e b) na presença de um campo magnético externo ocorre uma diminuição da transmitância ao longo da célula de vapor.	11
Figura 2.3 - Configuração geral de um feixe de luz utilizado em sensores OPM (retirado de [4]).	12
Figura 2.4 - Em a) design do OPM e b) OPM desenvolvido por P.D.D Schwindt et. al. [17].	13
Figura 2.5 – Exemplos de dispositivos OPMs já fabricados. T.H. Sander et al. [23]. (b) Mhaskar et al. [24]. (c) Sheng et al. [27]. (d) K. Kamada et al. [25].	14
Figura 2.6 – Esquema do OPM desenvolvido por H.B. Dang et. al. [22].	14
Figura 2.7 - Vidro Pyrex utilizado para o fabrico de células de vapor [85].	16
Figura 2.8– Célula de vapor efetuando a ligação através de micro-canais de sacrifícios (adaptado de [40]).	18
Figura 2.9– Células de vapor fabricadas através da ligação de filmes finos (adaptado de [40]).	18
Figura 2.10– Célula de vapor através da ligação de cobre com cobre (adaptado de [40]).	19
Figura 2.11– Formas de DRIE (adaptado de [81]).	20
Figura 2.12 - Vantagem da técnica <i>laser machining</i> baseada em por pulsos laser pequenos (adaptado de [84]).	21
Figura 2.13 - Mecanismo de ligação de silício e vidro por <i>anodic bonding</i> (adaptada de [29]).	22
Figura 2.14 - Montagem dos componentes da <i>anodic bonding</i> com cátodos planos (adaptado de [82]).	23
Figura 2.15 - Reações na interface das superfícies no <i>anodic bonding</i> (adaptado de [83]).	25
Figura 2.16 - Variação da corrente ao longo do tempo na <i>anodic bonding</i> para diferentes: (a) valores de tensão e (b) temperaturas (adaptado de [27]).	26
Figura 2.17- Resultados dos testes de fratura em <i>wafers</i> de silício e vidro (a) antes do teste e em (b) depois do teste [60].	27
Figura 2.18 –Esquemático de métodos de fabricação da célula mais referenciados.	29
Figura 2.19 - Montagem técnica <i>glassblowing</i> (adaptado de [70]).	30

Figura 2.20 – Método de microfabricação utilizando a pipetagem do metal alcalino, ocorrendo a pipetagem em (a) e em (b) a selagem e transformação em vapor (adaptado de [70]).	31
Figura 2.21–Processo híbrido de <i>glassblowing</i> , ocorrendo o corte com a tocha de gás em (a) e em (b) a célula final (adaptado de [70]).	32
Figura 2.22 - Reação química <i>off-chip</i> de cloreto de, neste caso, Rb e BaN ₆ (adaptado de [84]).	34
Figura 2.23- A célula antes (esquerda) e depois (direita) da incidência de radiação UV (Retirado do artigo [82])N ₂ +Ar	34
Figura 3.1 – <i>Wafer</i> de silício micromaquinada com laser.	38
Figura 3.2 - Em a) transformador com um potenciômetro para regular a tensão aplicada nos eletrodos e b) <i>hotplate</i> para fornecimento de temperatura ao sistema de <i>anodic bonding</i> .	40
Figura 3.3-Montagem para o processo <i>anodic bonding</i> à pressão atmosférica.	42
Figura 3.4 – Esquemático de todas as ligações para o processo de <i>anodic bonding</i> na câmara de vácuo.	44
Figura 3.5 - Setup para a realização de testes de força.	45
Figura 3.6 - Solução aquosa de azida de rubídio-85.	48
Figura 3.7- Em a) massa de NaN ₃ e em b) amostra de AgN ₃ resultante da reação.	49
Figura 3.8 - Em a) RbCl, isótopo 87, adquirido na Buylsotope e em b) pesagem da massa de RbCl utilizada na reação.	50
Figura 3.9 - Diagrama da exposição da RbN ₃ à radiação UV.	51
Figura 4.1 - Montagem do setup para <i>anodic bonding</i> , utilizando <i>kapton</i> como isolador dos arcos de tensão.	53
Figura 4.2- Aparecimento de interferências coloridas e manchas cinzentas, indicativo de uma má ligação entre os materiais.	54
Figura 4.3- Processo de <i>anodic bonding</i> bem efetuado, sem manchas na interface vidro-silício.	54
Figura 4.4 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) testes de <i>anodic bonding</i> realizados à temperatura de 300°C.	55
Figura 4.5 – Fotos dos substratos de vidro e silício ligados por <i>anodic bonding</i> a 300°C e 1000V.	56
Figura 4.6 - Comparação dos resíduos na interface da ligação após <i>anodic bonding</i> a 300°C a) teste 2 e b) teste 3.	57
Figura 4.7 - Imagens SEM do processo de <i>anodic bonding</i> a 300°C e 1000V.	57
Figura 4.8 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) testes de <i>anodic bonding</i> realizados à temperatura de 275°C.	58

Figura 4.9 - Fotos dos substratos de vidro e silício ligados por <i>anodic bonding</i> a 275°C e 1000V.	58
Figura 4.10 - Comparação dos resíduos na interface da ligação após <i>anodic bonding</i> a 275°C a) teste 1 e b) teste 2.....	59
Figura 4.11 - Gráfico da aplicação da força (N) no substrato vidro-silício ligado a 275°C e 1000V.	59
Figura 4.12 - Imagens SEM do processo de <i>anodic bonding</i> a 275°C e 1000V.	60
Figura 4.13 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) testes de <i>anodic bonding</i> realizados à temperatura de 250°C.....	60
Figura 4.14 - Fotos dos substratos de vidro e silício ligados por <i>anodic bonding</i> a 250°C e 1000V.	61
Figura 4.15 - Comparação dos resíduos na interface da ligação após <i>anodic bonding</i> a 250°C a) teste 1, b) teste 2 e c) teste 3.	61
Figura 4.16 - Rotura da ligação vidro-silício efetuada a 250°C para uma força de 270N.	62
Figura 4.17 - Imagem SEM do processo de <i>anodic bonding</i> a 250°C e 1000V.....	62
Figura 4.18 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) testes de <i>anodic bonding</i> realizados à temperatura de 225°C.....	63
Figura 4.19 - Fotos dos substratos de vidro e silício ligados por <i>anodic bonding</i> a 225°C e 1000V.	63
Figura 4.20 - Comparação dos resíduos na interface da ligação após <i>anodic bonding</i> a 225°C a) teste 1, b) teste 2 e c) teste 3	64
Figura 4.21 - Gráfico da aplicação da força (N) no substrato vidro-silício ligado a 225°C e 1000V.	64
Figura 4.22 - Imagem SEM do processo de <i>anodic bonding</i> a 225°C e 1000V.....	65
Figura 4.23 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) para o primeiro <i>anodic bonding</i> da célula de vapor realizado à temperatura de 300°C e com uma tensão DC de 1000V.	67
Figura 4.24 - Cavidade de silício com RbN3 a) em solução aquosa, antes do processo de evaporação e b) em forma de sal, após processo de evaporação.	68
Figura 4.25 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) para o segundo <i>anodic bonding</i> da célula de vapor realizado em vácuo à temperatura de 275°C e com uma tensão DC de 1000V.....	68
Figura 4.26 - Células de vapor após realização do segundo <i>anodic bonding</i> em vácuo.	69
Figura 4.27 - Células de vapor de rubídio micromaquinada para uso em OPMs.	70

LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

A

AM Magnetómetros atômicos

C

CPT *Coherent population trapping*

D

DC *Direct Current* (Corrente contínua)

DRIE *Deep reactive ion-etching*

I

IPA Álcool Isopropílico

M

MEG Magnetoencefalografia

MRI *Magnetic Resonance Imaging* (Ressonância magnética)

MEMS Sistemas microeletromecânicos

N

NIST *National Institut of Standards and Technology*

O

OPM Magnetómetros de bombeamento ótico

S

SERF Regime de trocas de spin sem relaxamento

SOI *Silicon-on-insulator* (Silício- isolador-silício)

SNR *Signal-to-noise ratio*

SQUID *Superconducting Quantum Interference Devices*

SEM *Scanning electron microscopy*

U

UV Radiação Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS QUÍMICOS

Símbolo	Descrição
OH	Hidroxilos
H	Hidrogénio
F	Flúor
Si	Silício
Na ⁺	Ião Sódio
SiO ₂	Dióxido de Silício
RbN ₃	Azida de Rubídio
Ni	Níquel
Co	Cobalto
Fe	Ferro
KOH	Hidróxido de potássio
Rb	Rubídio
O	Oxigénio
O ²⁻	Ião óxido
RbCl	Cloreto de rubídio
BaN ₆	Azida de bário
Ar	Árgon
N ₂	Azoto
AgNO ₃	Nitrato de Prata
NaNO ₃	Nitrato de Sódio
NaN ₃	Azida de Sódio
AgN ₃	Azida de Prata
AgCl	Cloreto de Prata
⁸⁷ Rb	Rubídio-87

LISTA DE GRANDEZAS

Símbolo	Descrição	Unidade (SI)
<i>B</i>	Densidade do fluxo magnético	T
<i>r</i>	Distância	m
λ	Comprimento de onda	m
T	Temperatura	K
I	Corrente elétrica	A
<i>R</i>	Raio	m
<i>P</i>	Pressão	Pa
F	Força	N
D	Dose absorvida	Gy
<i>V</i>	Tensão	V
ρ	Densidade	kg/m ³

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresenta-se de forma sucinta o que é um sinal neuromagnético e qual a importância que a sua deteção através dos exames de magnetoencefalografia (MEG) tem no diagnóstico e prevenção de doenças. São apresentados os princípios básicos de funcionamento de um exame MEG e quais as desvantagens que o método MEG convencional apresenta. É explícita a solução alternativa, mais promissora, baseada em magnetómetros atómicos de bombeamento ótico. Por fim, são apresentados a motivação e os objetivos da dissertação.

1.1 SINAL BIOMAGNÉTICO CEREBRAL E A SUA IMPORTÂNCIA

O cérebro humano apresenta como unidade básica o neurónio, o qual é responsável pelo processamento de toda a informação e comunicação da mesma com o restante corpo humano. O fluxo de pequenas correntes elétricas entre os neurónios, produz pequenos campos magnéticos. A existência de uma grande quantidade de neurónios no cérebro faz com os sinais biomagnéticos possam ser medidos externamente. A medição é efetuada de forma não invasiva através de exames de magnetoencefalografia (MEG), com recurso a equipamentos de elevada sensibilidade, capazes de detetar campos magnéticos na ordem dos femtotesla (fT). Isto possibilita o diagnóstico de doenças neurológicas assim como a análise da resposta neuronal a diferentes estímulos externos. Existem duas classes de correntes elétricas neuronais: as correntes correspondentes ao potencial pós-sináptico e correntes associadas ao potencial de ação, sendo que ambas criam sinais magnéticos registáveis no exterior do crânio. O potencial pós-sináptico corresponde a um potencial, que torna o neurónio pós-sináptico mais propenso a disparar um potencial de ação, devido a uma despolarização temporária do potencial da membrana pós-sináptica, derivado do fluxo de iões de carga positiva para a célula pós-sináptica, este fenómeno é possível observar na figura 1,1. Enquanto que potencial de ação corresponde a dois dipolos de correntes elétricas, um dipolo entre o estado de repouso e a repolarização na direção do corpo celular e outro dipolo entre o estado de repolarização e despolarização na direção dos terminais do axónio, originando-se correntes volúmicas extracelulares [1].

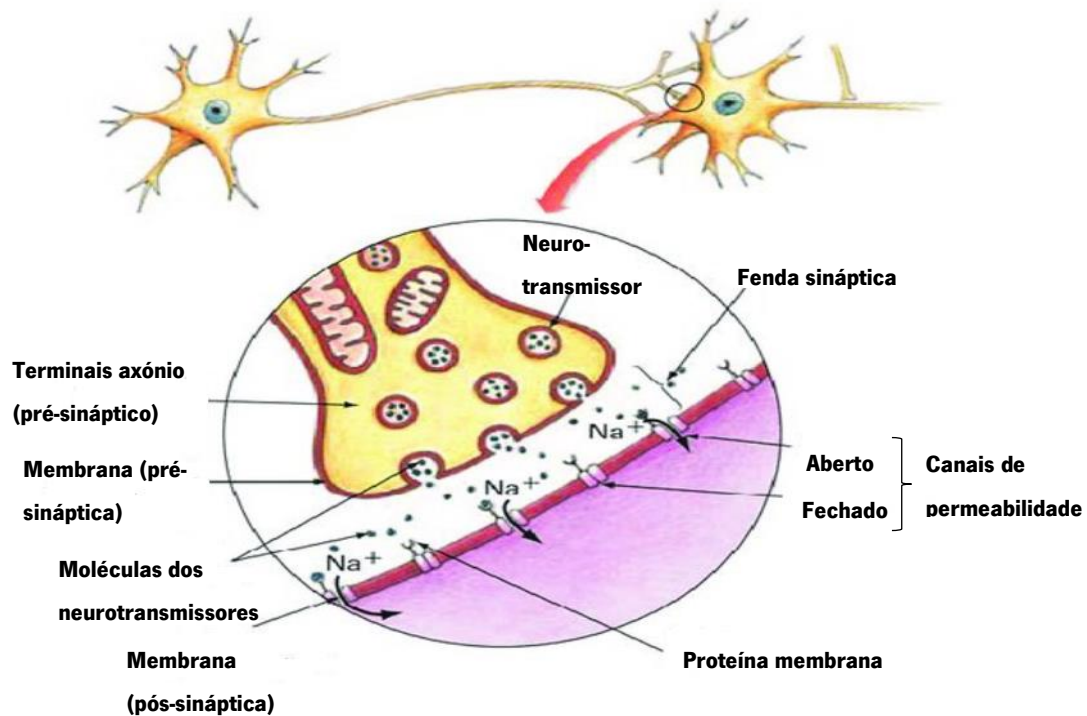


Figure 1.1 - Fisiologia de uma sinapse (adaptado de [80]).

A primeira detecção de um sinal biomagnético foi conseguida através de um magnetômetro SQUIDs, do inglês *Superconducting Quantum Interference Devices*, na década de 60 [2]. A origem do sinal neuronal detetado nos exames de magnetoencefalografia (MEG) deve-se à sincronização de milhares de campos magnéticos criados principalmente por correntes pós-sinápticas e não tanto devido a campos criados pelo potencial de ação [3].

Através da aquisição destes sinais e do mapeamento da atividade neurológica consegue-se fazer um estudo mais aprofundado sobre doenças do foro neurológico tais como os acidentes vasculares cerebrais e a epilepsia, além de permitir uma análise temporal real a diversos estímulos externos [3].

1.2 SISTEMA MEG CONVENCIONAL

Os dispositivos MEG atuais são na sua totalidade baseados em SQUIDs que permitem a medição de campos magnéticos de baixa amplitude. Estes apresentam uma largura de banda elevada, boa sensibilidade e uma gama dinâmica até à gama nanoTesla (nT). O funcionamento dos SQUIDs pode descrever-se em 4 etapas principais:

1. O sinal neuromagnético induz uma corrente elétrica numa espira, que flui por uma bobina e gera um campo magnético amplificado, sendo este captado pelo anel supercondutor;
2. Quando a corrente elétrica gerada pelo fluxo magnético através do anel excede o valor crítico, regista-se uma diferença de potencial;
3. De forma a conseguir-se operar na região de maior declive, a instrumentação eletrónica associada induz uma corrente de feedback para balancear o fluxo de campo magnético através do anel;
4. A intensidade da corrente de feedback aplicada serve de métrica para inferir a magnitude do campo neuromagnético [3].



Figura 1.2 - Dispositivo MEG convencional baseado no uso de SQUIDs.

Para a deteção do campo magnético emitido pelo cérebro, é necessário eliminar por completo os sinais magnéticos de fontes exteriores, como é o caso do campo magnético terrestre. As técnicas SQUIDs utilizam, principalmente, as salas magneticamente isoladas e gradiómetros para remover este ruído do sistema. As salas magneticamente isoladas, apesar de ser uma solução simples, não eliminam na totalidade os campos magnéticos externos. Os Gradiómetros, por sua vez, aprimoram a capacidade de eliminação. Estes têm uma configuração de duas bobinas separadas axialmente. A primeira deteta o

campo magnético exterior indesejado. Por indução magnética e com base na corrente elétrica, produzida pela primeira, a segunda bobina cria um campo magnético com o mesmo valor, mas em sentido oposto [5].

Os SQUIDs necessitam, contudo, de um arrefecimento criogénico com hélio líquido que se encontra à temperatura de 4K, tornando o processo bastante dispendioso. Estes dispositivos apresentam um volume considerável, como se pode verificar na Figura 1.2, o que limita a mobilidade na utilização do aparelho, não sendo ajustável à cabeça de cada paciente [6].

Face às limitações e desvantagens dos exames MEG baseados em SQUIDs desenvolveram-se alternativas de sensorização magnética, com valores de sensibilidade equiparáveis, destacando-se os SQUIDs de alta temperatura de transição crítica [7], SQUIDs híbridos [8], centros de vacância de azoto [9] e magnetómetros atómicos de bombeamento ótico [2].

Os magnetómetros atómicos de bombeamento ótico (OPMs) são, neste momento, a alternativa mais promissora aos SQUIDs. Estes baseiam-se no uso de células de vapor de metais alcalinos das quais, devido às características inerentes ao spin eletrão de valência, se consegue atingir o designado bombeamento ótico: a existência de um campo magnético externo altera o spin dos átomos do metal alcalino, sendo esta alteração medida óticamente (transmitância da luz ao longo da célula) [3].

Os magnetómetros atómicos são os mais promissores, uma vez que não necessitam de supercondutividade, ou seja, não precisam de ser criogenicamente arrefecidos, conseguem uma sensibilidade comparável aos SQUIDs e conseguem ser miniaturizáveis, existindo desta forma uma grande melhoria na resolução espacial. É assim possível a colocação direta no couro cabeludo dos pacientes, possibilitando o fabrico de toucas constituídas por vários sensores OPM [2]. Os distúrbios neurológicos são cada vez mais uma preocupação a nível mundial, uma vez que existe um aumento de casos na população em geral e em diferentes idades [10]. Por isso os estudos de sensores magnéticos alternativos, mais baratos, práticos e eficazes do que os presentes sistemas MEG baseados em SQUIDs são extremamente relevantes.

1.3 MAGNETÓMETROS DE BOMBEAMENTO ÓTICO- OPMs

Os OPMs, assim como o exame de ressonância magnética (MRI) são dependentes das propriedades quânticas dos materiais tais como o spin, que indica o momento magnético da partícula e a sua resposta ao campo magnético. Nos OPMs, ao contrário dos exames MRI, o campo magnético é utilizado para manipular o spin do átomo e não o spin do núcleo. Bombeamento ótico refere-se ao uso de uma fonte de luz como um laser para causar absorção ou emissão de energia de uma amostra. Esta amostra é,

normalmente, um metal alcalino no estado gasoso, devido à sua simples estrutura atômica e baixo ponto de fusão. Além disso, a ocorrência de bombeamento ótico no vapor dos metais alcalinos (mudança do estado atômico da amostra a uma frequência bem definida) é algo acessível através de lasers, que facilmente se encontram no mercado [11].

Os magnetômetros atômicos (AMs) baseados em átomos de metal alcalino fechados numa célula de vapor foram inicialmente desenvolvidos nos anos 50. Em 1969, Dupont-Roc *et al.* [12] desenvolveram uma versão dos AM em campo magnético externo nulo com uma sensibilidade de cerca de 10 fT. Em 1973, Tang *et al.* [13] descobriram que a troca de spin de relaxação é suprimida em campos magnéticos baixos, o que permitiu o fabrico e a miniaturização de AMs bastantes sensíveis. Em 2003, Romalis *et al.* [14] desenvolveram um AM com uma sensibilidade de subfemtotesla, sendo designados como magnetômetros SERF (*spin exchange relaxation free*), um método que diminui a aleatoriedade da orientação dos spins dos átomos. Em 2013, um grupo de investigadores do *National Institut of Standards and Technology* (NIST) [15] conseguiu desenvolver um magnetómetro SERF com o menor tamanho (1 x 1 x 1 cm) sendo em condições ótimas a sua sensibilidade tão baixa como 15 fT [1]. Atualmente, a sensibilidade dos OPMs melhorou para níveis comparáveis com os sistemas SQUID, graças à possibilidade de operação num ambiente sem campo magnético e ainda devido à operação no regime SERF.

Os OPMs têm sido utilizados no estudo do sistema motor enquanto o paciente se movimenta de forma livre, algo que se pode verificar na figura 1.3. Os OPMs apresentam ainda uma melhoria do SNR (do inglês, *signal to noise ratio*) e da resolução espacial em comparação aos SQUIDs. [16]

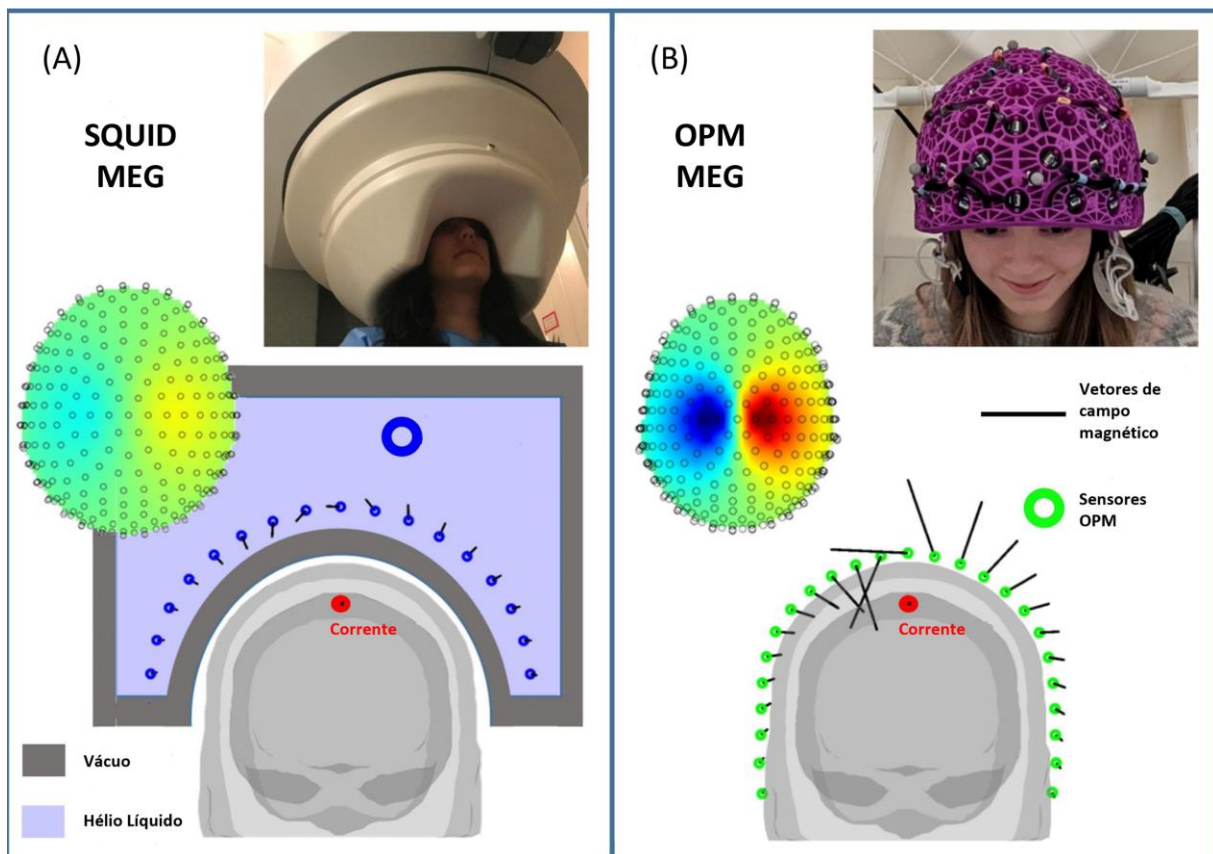


Figura 1.3 - Estrutura: (A) de um SQUID MEG e (B) de OPM MEG (adaptado de [16]).

1.4 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O principal objetivo desta dissertação é o estudo e microfabrico de uma célula de vapor de rubídio-87 (^{87}Rb), para utilização em OPMs. A célula de vapor de um metal alcalino é o elemento base e a parte ativa dos OPMs, e é nesta que se encontra ^{87}Rb a partir do qual, através de características inerentes ao spin do elétron de valência, se consegue atingir sensibilidades bastante elevadas para os campos magnéticos cerebrais.

Os OPMs são o tipo de sensor alternativo aos SQUIDs mais promissor, pois não necessitam de ser criogenicamente arrefecidos e apresentam, segundo alguns estudos [2,3] maior sensibilidade. Apresentam ainda, como principal vantagem, a possibilidade de serem miniaturizados, o que melhora consideravelmente a resolução espacial.

Por estas razões e devido ao aumento do número de distúrbios neurológicos na população mundial [10], o estudo do elemento principal (célula de vapor de metal alcalino) e das técnicas de fabrico a ele associadas são bastante importantes.

A presente dissertação tem como principais objetivos:

- Estudo das tecnologias de microfabricação de células de vapor de ^{87}Rb ;
- Estudo da reação química para obtenção do vapor de ^{87}Rb e respetiva introdução no interior da célula;
- Desenvolvimento de uma montagem apropriada para o fabrico das células de vapor em silício micromaquinado e para introdução do ^{87}Rb no interior das mesmas;
- Criação de uma montagem e respetiva caracterização das células de vapor fabricadas.

1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente documento apresenta 5 capítulos.

Neste primeiro capítulo é descrito a importância da medição dos sinais neuromagnéticos, incluindo a forma como estes se originam através dos neurónios cerebrais, sendo possível a sua medição de forma não invasiva. Além disso, é introduzido o método utilizado para registo de sinais neuromagnéticos do cérebro humano, os exames MEG, e os sensores SQUIDs, que são utilizados nos sistemas de MEG comerciais, bem como as vantagens e desvantagens dos mesmos. Posteriormente, enumera-se algumas técnicas alternativas emergentes que solucionam alguns dos problemas da tecnologia atual, dando-se destaque à tecnologia OPM por ser a mais promissora. Por fim, são apresentados a motivação e objetivos do presente trabalho.

No segundo capítulo é apresentado um estado da arte dos OPMs, incluindo o design e funcionamento dos mesmos e enumerando os principais OPMs já existentes. São abordadas as tecnologias de fabricação de células de vapor de metal alcalino, principal componente dos OPMs, com ênfase à técnica de ligação do silício a vidro (*anodic bonding*) e aos métodos para obtenção do vapor do metal alcalino no interior da célula.

No terceiro capítulo, é descrito de forma detalhada a metodologia utilizada para o fabrico das células de vapor, nomeadamente o método da ligação das *wafers*, e ainda o processo de obtenção da azida de ^{87}Rb .

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados experimentais obtidos no âmbito desta dissertação, sendo caracterizada a ligação das *wafers* por *anodic bonding*, e ainda o protótipo da célula de vapor micromaquinada obtida.

Finalmente, são apresentadas as conclusões e trabalho futuro no quinto capítulo.

2 MAGNETÓMETROS DE BOMBEAMENTO ÓTICO: ESTADO DE ARTE

Os problemas existentes nos sensores SQUIDs levou à necessidade de investigar novas alternativas mais promissoras, como é o caso dos magnetômetros de bombeamento ótico (OPMs). Neste capítulo é apresentada uma visão dos diferentes OPMs existentes, bem como a constituição destes sensores e os diferentes métodos de microfabricação da célula de vapor de metal alcalino (principal componente dos OPMs). São ainda apresentados os métodos de ligação dos materiais utilizados no fabrico das células de vapor, assim como as diferentes técnicas/processos para produzir o vapor de metal alcalino no interior da célula.

2.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DOS OPMs

Os sistemas OPMs, como referido no capítulo anterior foram originalmente utilizados para conceção de relógios atómicos [17], que recorrem a vapores de metais alcalinos como o potássio (K), rubídio (Rb) e, principalmente, o céσιο (Cs). No entanto, rapidamente se percebeu que a potencialidade desta tecnologia podia ser explorada para a sensorização de campos magnéticos de baixa magnitude. Na última década, diferentes células de vapor microfabricadas apresentam valores de sensibilidade na ordem das dezenas de fT ou até abaixo, valores que são similares aos SQUIDs [18][19]. As novas tecnologias de fabricação utilizadas em sistemas microeletromecânicos (MEMS), permitiram a introdução das células em dispositivos OPMs, formados por estas células de vapor, pelos restantes componentes eletrónicos e óticos como lasers, polarizadores, fotodetetores e resistências de aquecimento. Atualmente, o

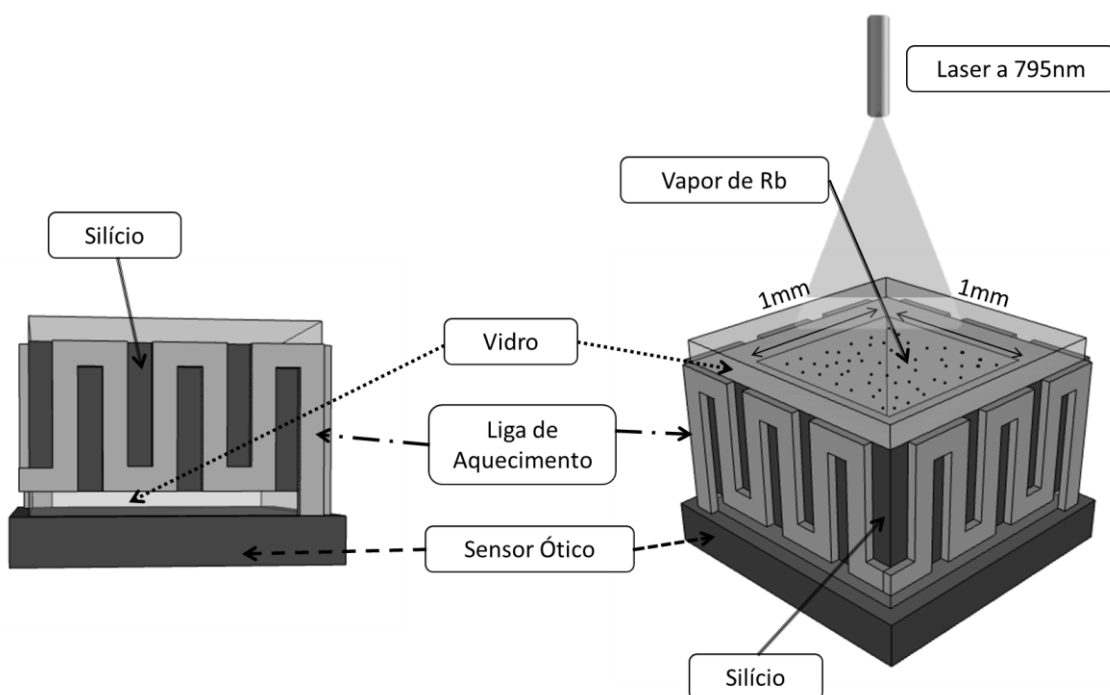


Figura 2.1 - Esquema de um OPM composto por uma célula de vapor de rubídio, resistência de aquecimento e sensor ótico.

magnetómetro de bombeamento ótico mais comum é constituído por 3 componentes principais: uma fonte de luz, uma célula de vapor transparente contendo vapor de um metal alcalino no seu interior e um fotodiodo para deteção da intensidade da luz que é transmitida através da célula de vapor [20]. Na figura 2.1, encontra-se um esquema comum de um OPM.

O princípio de funcionamento de um OPM baseia-se na emissão de um feixe de luz através da célula, com comprimento de onda correspondente à transição D1 do metal alcalino (no caso do isótopo ^{87}Rb , frequentemente utilizado, corresponde a 795 nm) [3], de forma a polarizar os átomos segundo a direção do feixe emitido. Na presença de um campo magnético externo e perpendicular ao feixe de luz emitido, a interação dos átomos do metal alcalino com este causa a precessão dos spins em torno da orientação do campo magnético. Esta alteração na polarização do spin dos átomos provoca alteração na transmitância da luz, medida através da fotocorrente detetada no fotodetetor. O princípio de funcionamento de um OPM encontra-se ilustrado na figura 2.2, na qual representada pelo número 1 encontra-se a célula de vapor, pelo número 2 a fonte de luz, pelo número 3 o fotodetetor e pelo número 4 o spin dos átomos.

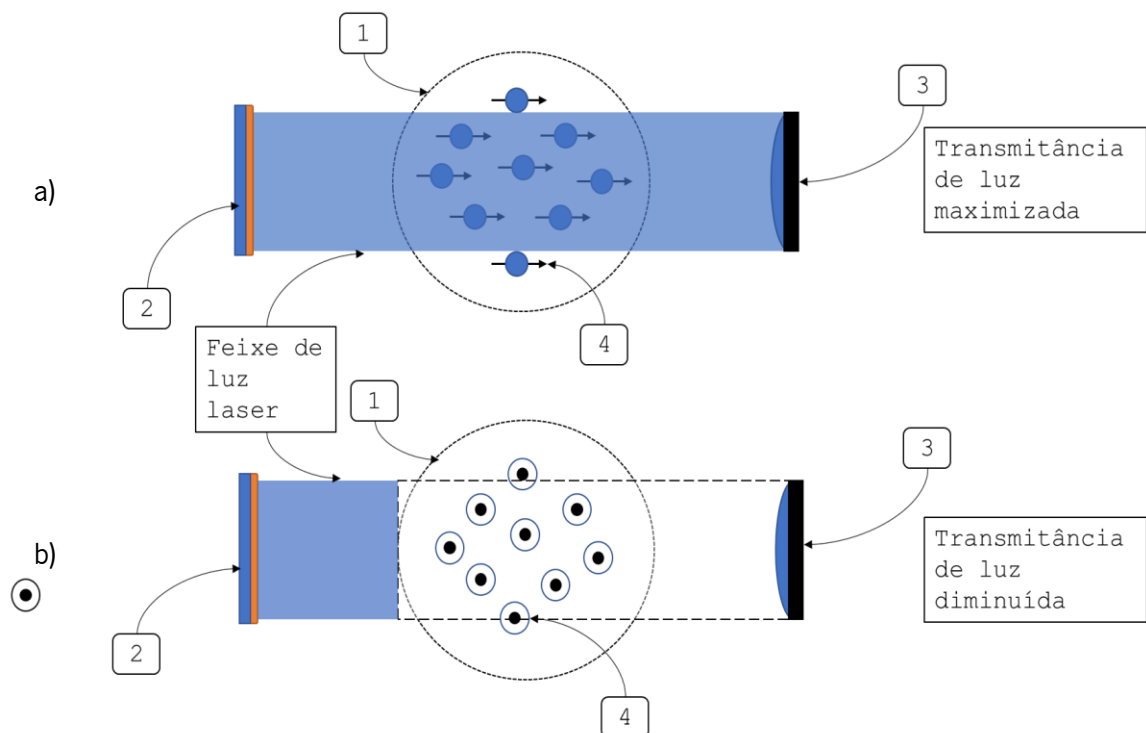


Figura 2.2 - Princípio de funcionamento de um OPM: a) ausência de campo magnético e transmitância máxima e b) na presença de um campo magnético externo ocorre uma diminuição da transmitância ao longo da célula de vapor.

O bombeamento ótico refere-se ao método utilizado para polarizar o spin dos átomos presentes na célula. Utilizando-se um bombeamento de luz polarizada circularmente, ocorre uma reorientação do spin dos

átomos na direção do feixe de luz, produzindo um alinhamento coerente do spin de todos os átomos presentes na célula [14]. Mantendo-se a orientação do spin, atinge-se o estado de *spin exchange relaxation-free* (SERF), quando a densidade atômica do metal alcalino é igual ou superior a 10^{14} cm^{-3} [13]. Assim, de forma a aumentar a pressão de vapor no interior da célula e, por sua vez, a densidade atômica procede-se, geralmente, ao aquecimento da célula utilizada. A temperatura à qual o isótopo ^{87}Rb consegue alcançar o regime SERF é de $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Neste regime, o OPM torna-se sensível a campos magnéticos externos, pois uma pequena variação no campo magnético junto a este faz com que ocorra uma mudança no spin dos átomos presentes nas células, resultando numa variação da transmitância e por sua vez uma medida distinta no fotodetector. A configuração geral deste dispositivo encontra-se na figura 2.3.

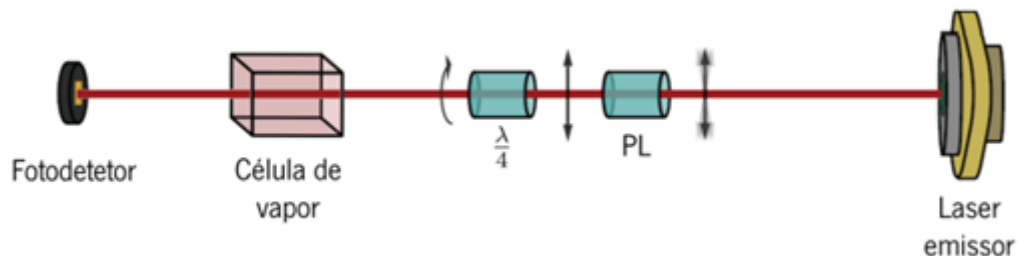


Figura 2.3 - Configuração geral de um feixe de luz utilizado em sensores OPM (retirado de [4]).

2.2 REVISÃO DOS SISTEMAS OPMS EXISTENTES

Apesar dos sistemas OPMS já terem alcançado sensibilidades semelhantes às dos SQUIDS, as dimensões dos diversos OPMS existentes continuam a ser consideravelmente elevadas para a sua implementação num capacete, que consiga substituir um MEG convencional. Até ao momento, as células de vapor mais pequenas com sensibilidades próximas dos SQUIDS, apresentam um volume que varia entre 1 e 25 mm^3 , como foi o caso do trabalho desenvolvido por P. D. D. Schwindt et. Al. [21] (2007), que desenvolveram um dispositivo com uma sensibilidade de $5 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$, com um volume de 20 mm^3 , como se pode verificar na figura 2.4.

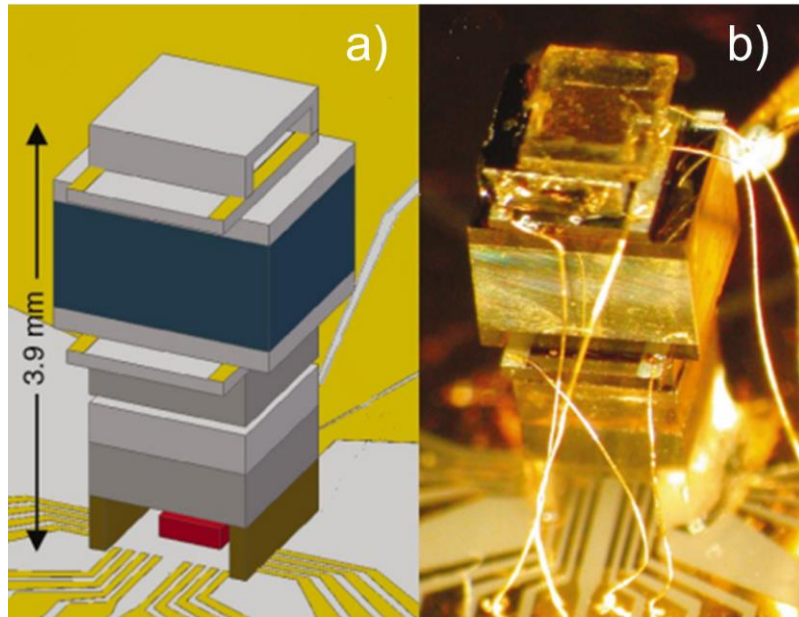


Figura 2.4 - Em a) design do OPM e b) OPM desenvolvido por P.D.D Schwindt et al. [17].

Apesar da incorporação dos diferentes componentes ótico-eletrónicos já ter sido explorada, ainda não foi desenvolvido um dispositivo com tudo incluído de raiz com vista a produção em massa [22].

Na figura 2.5 encontram-se alguns dos diversos OPMs já existentes. O OPM da figura 2.5 (a), desenvolvido por T.H.Sander et al. [23], consegue registar sinais magnéticos espontâneos do encéfalo baseado em espectroscopia ótica dos metais alcalinos e contém um volume de cerca de 1 cm^3 . R. Mhaskar et al. [24] desenvolveram, em 2012, um OPM baseado numa célula de vapor de rubídio em silício micromaquinado, tendo uma sensibilidade abaixo de $20 \text{ ft}/\sqrt{\text{Hz}}$ em valores de frequência entre 15 Hz e 100 Hz, conseguindo assim medir sinais magnéticos do cérebro e do coração, o qual se encontra representado na figura 2.5 (b). Na figura 2.5 (c) encontra-se representado o trabalho de D. Sheng et al. [25] realizado em 2017. Estes conseguiram uma sensibilidade de $10 \text{ ft}/\sqrt{\text{Hz}}$ para frequências acima de 20 Hz. A parte ótica deste OPM apresenta um comprimento de cerca de 60 mm, com um diâmetro de 12 mm. Foram utilizadas duas células com um volume de $4 \times 4 \times 2,7 \text{ mm}^3$, contendo uma gota de ^{87}Rb e o resto é composto por azoto. O isolamento magnético é efetuado por gradiómetros com uma sensibilidade à volta de $5 \text{ ft}/\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}$. No ano de 2015, K. Kamada et al. [26] desenvolveu um modelo de um OPM compacto que, para valores de frequência de 10 Hz consegue apresentar uma sensibilidade a sinais magnéticos de $21 \text{ ft}/\sqrt{\text{Hz}}$, sendo o sistema todo incorporado num volume de $190 \times 83 \times 95 \text{ mm}^3$. Este OPM representado na figura 2.5 (d) tem a particularidade de apresentar uma célula de vapor de potássio.

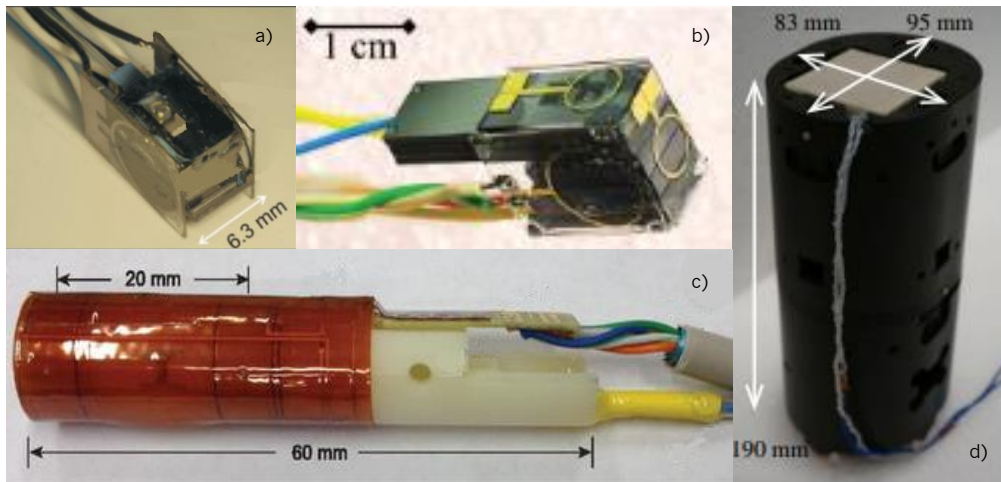


Figura 2.5 – Exemplos de dispositivos OPMs já fabricados. T.H. Sander et al. [23]. (b) Mhaskar et al. [24]. (c) Sheng et al. [27]. (d) K. Kamada et al. [25].

H.B. Dang et al. [27] conseguiram obter uma célula de vapor com uma sensibilidade de $0,16 \text{ ft}\sqrt{\text{Hz}}$, e com um volume de cerca de $0,40 \text{ cm}^3$. Trata-se de um OPM que utiliza uma célula de vapor de potássio e que necessitava de ser aquecido a temperaturas de 420°C para funcionar em SERF. O desenho do modelo deste OPM encontra-se ilustrado na figura 2.6.

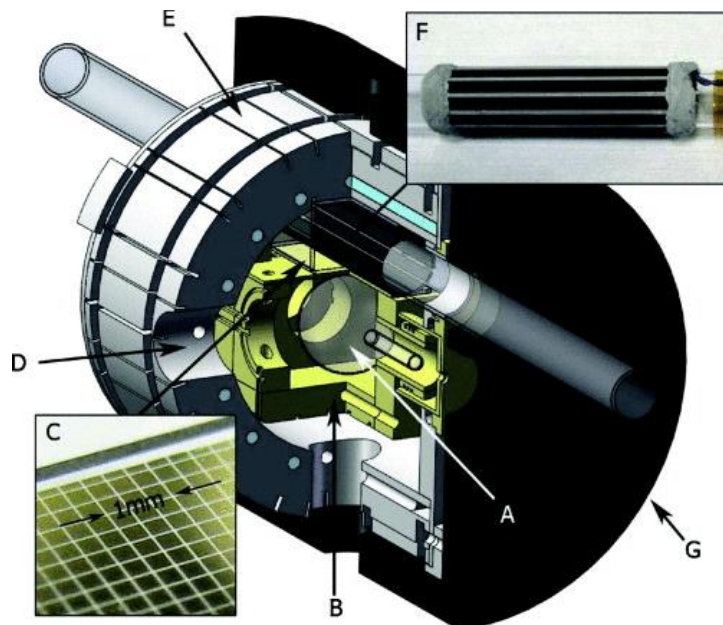


Figura 2.6 – Esquema do OPM desenvolvido por H.B. Dang et. al. [22].

Assim, analisando os OPM atuais, estes conseguem atingir sensibilidades a rondar os $0,1 \text{ ft}\sqrt{\text{Hz}}$, para células de vapor na ordem do 1 cm^3 e cerca de $20 \text{ ft}\sqrt{\text{Hz}}$ para células de menores dimensões. A largura

de banda encontra-se na ordem dos 150 Hz e a gama dinâmica é de $\pm 5\text{nT}$, estes valores apesar de limitados são considerados aceitáveis e suficientes para realizar um exame MEG.

2.3 MICROFABRICAÇÃO DE CÉLULAS DE VAPOR DE METAL ALCALINO

A célula de vapor de metal alcalino é o elemento ativo que compõe um OPM, sendo a microfabricação desta, a área mais estudada no desenvolvimento de um OPM. Neste subcapítulo são abordados os métodos existentes para a microfabricação de uma célula de vapor de metal alcalino sendo enunciados os materiais, normalmente, utilizados para o fabrico da célula, assim como as técnicas usadas para efetuar as ligações destes materiais, de forma a se obter uma célula selada. Por último, são referenciados os diversos métodos existentes para obtenção do vapor de metal alcalino no interior da célula.

2.3.1 PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS NO FABRICO DE OPMS

A maioria das células de vapor sensíveis a campo magnético cerebrais são constituídas por duas wafers de vidro e uma de silício [28].

O vidro tem como principal característica o facto de ser transparente, característica importante no âmbito dos OPM, pois a sensibilidade e medição do campo magnético é feita pela transmitância de luz que atinge o fotodetector. Uma vez que se pretende conter vapor de metal alcalino no interior da célula, é importante que a ligação seja hermética, ou seja, que resulte numa célula totalmente selada. Assim, utiliza-se uma *wafer* de silício como camada intermédia, visto que a ligação de vidro com vidro não é um processo fácil de executar. Para obtenção de uma célula que contenha estes três substratos unidos recorre-se ao método *anodic bonding* de vidro-silício-vidro. A principal vantagem do *anodic bonding* entre silício e vidro é que se trata de uma tecnologia bastante desenvolvida, apesar de envolver temperaturas e tensões elevadas [36]. O primeiro critério para escolher o vidro a utilizar no *anodic bonding* é a existência de iões de metais alcalinos, de forma que o vidro se torne suficientemente condutivo à temperatura de ligação. O segundo critério é o grau de compatibilidade térmica entre o vidro e o material anódico. Dependendo da aplicação outras características podem ser importantes no momento da escolha do tipo de vidro a utilizar tais como a temperatura à qual o vidro se torna condutivo, propriedades óticas e a resistência a elementos químicos específicos [29]. Dois dos materiais de vidro mais utilizados são o Corning 7740 (Pyrex), que se encontra representado na figura 2.7, e o vidro borossilicato, que para o propósito do *anodic bonding* são idênticos. Estes são considerados adequados para a *anodic bonding*

por apresentarem sódio na sua composição e pelo facto de os coeficientes de expansão térmica serem idênticos ao do silício.

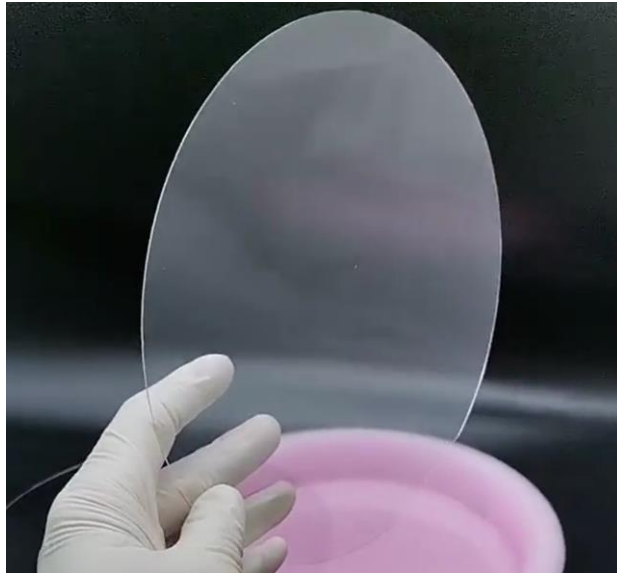


Figura 2.7 - Vidro Pyrex utilizado para o fabrico de células de vapor [30].

Existe ainda o vidro HOYA's SD-2 [31], que foi desenvolvido especialmente para o *anodic bonding* a *wafers* de silício. A curva do seu coeficiente de expansão térmica em função da temperatura é igual à do silício cristalino, que minimiza a distorção ou a curvatura causada por uma diferença no coeficiente de expansão térmica entre as duas *wafers* [32].

2.3.2 MÉTODOS DE LIGAÇÃO DE *WAFERS*

As células de vapor de metais alcalinos são, normalmente, compostas por seis pedaços de vidro unidos por técnicas de *bonding*, que origina uma célula de vapor quadrada ou circular, caso se utilize a tradicional técnica de *glassblowing*. Esta técnica tem como principal vantagem o seu baixo custo comparado às técnicas de *bonding*. No entanto, a miniaturização das células através desta técnica não é possível. Adicionalmente, existem problemas na obtenção de células de vapor de metais alcalinos com uma superfície plana e limpa para cumprir com os requisitos de uma superfície com um grau elevado de transmissibilidade. Esta propriedade varia consoante o tipo de vidro e qual a sua grossura.

Por estas razões, atualmente tem-se utilizado mais métodos de *bonding* para efetuar as células do que a técnica de *glassblowing* [33].

2.3.2.1 LIGAÇÃO VIDRO-SILÍCIO-VIDRO ANODIC BONDING

Nos últimos anos, a técnica *anodic bonding* é o principal método de ligação utilizado para efetuar a ligação vidro-silício-vidro. Em 2012, Y. Pétremand et al. [34] propuseram uma nova técnica que permite fabricar células maiores que células de vapor micromaquinadas e menores que as células de vapor obtidas por *glassblowing* [35]. Este método permite resolver o problema da espessura do silício no processo de ligação e as células de vapor podem ser utilizadas tanto para relógios atômicos como para magnetômetros.

Em 2019, L. Zhang et al. [36] descreveu uma técnica de *anodic bonding* que envolve *deep reactive ion etching* e *anodic bonding* em vácuo para microfabricar as células de vapor. Os autores denotaram que com o aumento da tensão fornecida (200 V) a célula de vapor fica bem selada, sendo que as análises de SEM (scanning electron microscopy) não demonstram quaisquer sinais de fraturas ou defeitos na superfície ligada.

Em 2020, R. Boudot et al. [37] desenvolveram células de vapor micromaquinadas em vácuo, contendo cavidades no silício realizadas através do processo de *etching*.

Em 2021, o design, fabrico e caracterização de células de vapor de rubídio seladas por *anodic bonding* de dois passos foram conduzidos por H. Nishino et al. [38]. O processo é descrito para relógios atômicos. A principal vantagem do *anodic bonding* é que a uma tecnologia já se encontra bastante desenvolvida. No entanto, necessita de equipamentos específicos capazes de fornecer tensões e temperaturas elevadas, assim como um certo controlo de vácuo.

2.3.2.2 LIGAÇÃO DE MICROCANAIS DE SACRIFÍCIO

Em 2013, K. Tsujimoto et al. [39] propuseram um novo método de encapsulamento, no qual um microcanal na interface da ligação é utilizado como um caminho, que serve tanto para encher como para evacuar a câmara com gás, seguindo-se uma selagem com um material de vidro. Esta selagem permite controlar melhor a pressão dos gases presentes na célula de vapor. Neste trabalho, os autores desenvolveram uma célula de vapor de potássio de 10 mm³ preenchida com uma pressão de 0,1 MPa de hélio que funcionou como o gás neutro. As células desenvolvidas podem ser utilizadas para exames MEG, mas tem mais requisitos no que se refere ao vácuo, encontrando-se um esboço da célula de vapor na figura 2.8.

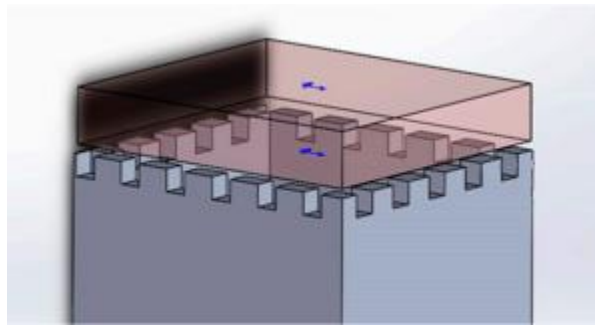


Figura 2.8– Célula de vapor efetuando a ligação através de micro-canais de sacrifícios (adaptado de [40]).

2.3.2.3 LIGAÇÃO DE FILMES DE METAL ATRAVÉS DE COMPRESSÃO TÉRMICA

A ligação efetuada através de compressão térmica de filmes de metal foi efetuada por R. Straessle et al. [40], em 2013, utilizando um filme fino de índio para unir as células de vapor de metal alcalino, sendo necessária uma temperatura mínima de 140°C para assegurar uma força de ligação suficiente. Na figura 2.9 encontra-se ilustrada a célula fabricada a partir da ligação de filmes finos.

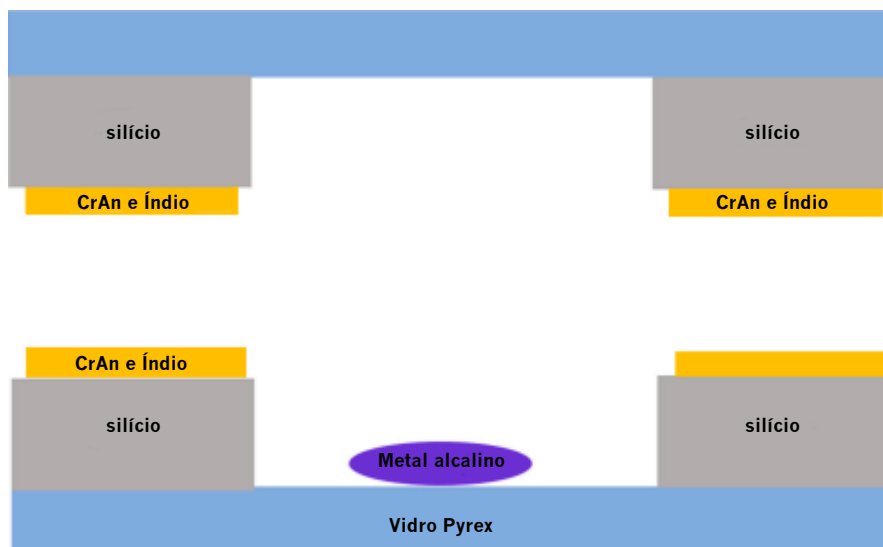


Figura 2.9– Células de vapor fabricadas através da ligação de filmes finos (adaptado de [40]).

As células de vapor microfabricadas são, normalmente, seladas através da técnica de *anodic bonding* entre o vidro borossilicato e o silício. Este método, apesar de amplamente fiável, apresenta algumas limitações, como contaminações de oxigénio inerente à cavidade [41]. Alternativamente, em 2019, foi apresentada o fabrico de uma célula através de termo compressão de cobre com cobre [42], algo que

permite ultrapassar as limitações associadas ao *anodic bonding*. Esta ligação encontra-se representada na figura 2.10.

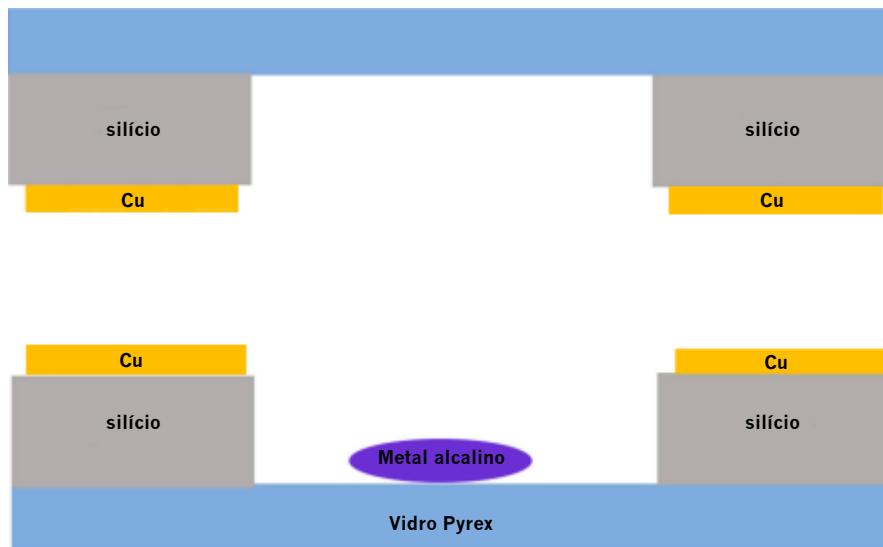


Figura 2.10– Célula de vapor através da ligação de cobre com cobre (adaptado de [40]).

A principal vantagem da ligação de filmes finos de metais é que não necessita de elevadas temperaturas como os dois métodos anteriores, permitindo assim operar com materiais em condições de baixas temperaturas. No entanto, trata-se de uma tecnologia muito pouco desenvolvida [28].

2.3.3 MICROMAQUINAGEM DOS SUBSTRATOS

Como foi referido anteriormente, num OPM a célula de vapor de metal alcalino é atravessada por uma luz polarizada circularmente. Sendo os substratos da célula, normalmente o vidro e o silício e como o vidro é transparente, este não oferece resistência à passagem da luz infravermelha. No entanto, o silício é um material opaco a esta luz, afetando a sua transmitância. Assim, torna-se necessário realizar uma cavidade no silício que permita a passagem da luz pela célula sem que exista uma variação da sua transmitância.

Esta cavidade é geralmente obtida através de uma técnica denominada *deep reactive ion etching*, ou simplesmente DRIE [33].

O DRIE é tipicamente utilizado para realizar a corrosão de silício, sendo usado quando o objetivo é criar uma cavidade superior à conseguida pelo RIE. O DRIE é um método introduzido pela Bosch no meio dos anos 90, que utiliza dois ciclos alternativos, um de Hexafluoreto de enxofre (SF_6) que ataca o substrato numa direção praticamente vertical, e octafluorociclobutano (C_4F_8) para gerar um depósito de um

polímero de fluoreto de carbono similar a Teflon que torna as paredes laterais passivas no processo de corrosão. Cada passo demora alguns segundos, tornando assim possível corroer verticalmente um substrato a uma velocidade que pode chegar aos 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ [43].

Este processo dá origem a duas formas principais, *spring* ou cavidades, como se pode verificar na figura 2.11. No caso dos OPMs, esta técnica de corrosão é utilizada para formar cavidades.

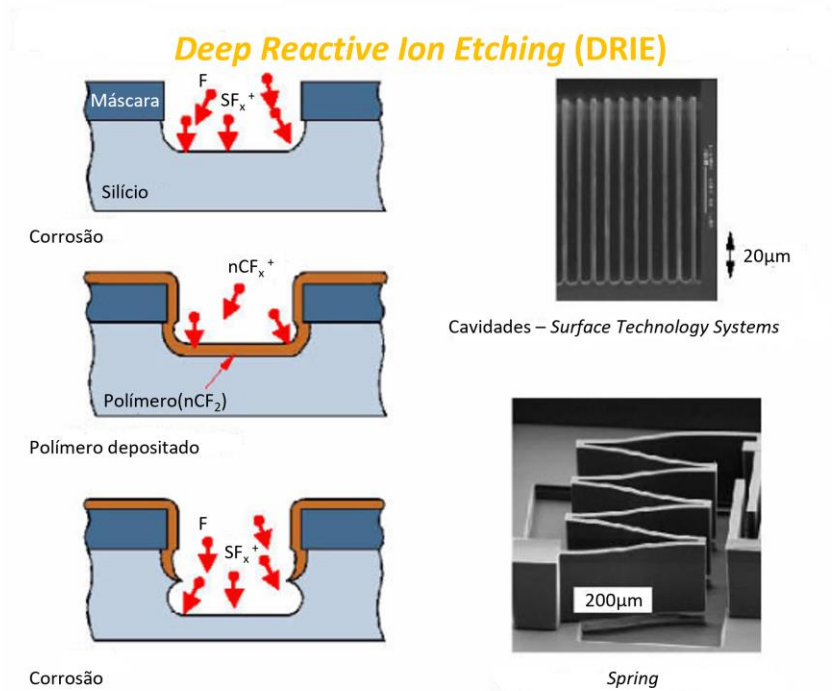


Figura 2.11– Formas de DRIE (adaptado de [81]).

Recentemente, tem-se desenvolvido um novo método de micromaquinar *wafers* denominado *laser micromachining*. Este é, atualmente, um método comum de modificação da superfície e de micromaquinagem, utilizando um espectro amplo de comprimentos de onda, tipos de ondas e durações de pulso [44]. É um processo versátil, que pode ser utilizado em diferentes materiais como plástico, vidro, metal e também na preparação de filmes finos. Graças aos avanços recentes esta tecnologia tem sido utilizada na perfuração de micro cavidades, sendo esta baseada na perfuração em formato de hélice. Neste tipo de perfuração o laser apresenta uma polarização circular, conseguindo-se obter micro cavidades com um formato bastante preciso ao desejado [45]. A micromaquinagem através da aplicação de pulsos laser ultra ultrapequenos numa profundidade mínima do substrato, tem-se verificado como a geometria que apresenta os resultados mais precisos, como é possível se visualizar na figura 2.12.

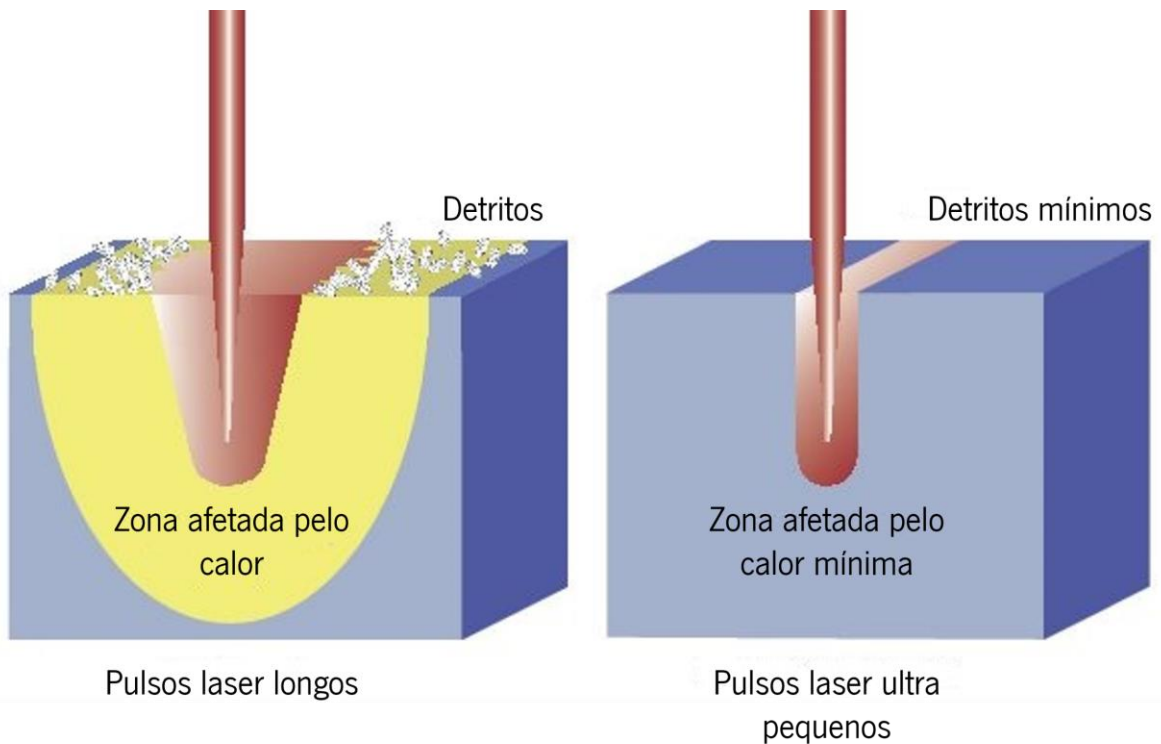


Figura 2.12 - Vantagem da técnica *laser machining* baseada em pulsos laser pequenos (adaptado de [85]).

2.3.4 UNIÃO DE *WAFERS* EM CÉLULAS DE VAPOR DE METAIS ALCALINOS

Reiterando o acima exposto, para realizar a ligação das *wafers* de vidro-silício-vidro, recorre-se à técnica de *anodic bonding*, também conhecida como ligação eletrostática. Este método foi inicialmente introduzido nos anos 60 por Wallis e Pomerantz [46], como um método de ligar metais e superfícies de vidro, sobre o efeito de calor e a aplicação de um campo elétrico. Este processo pode ser efetuado para diferentes combinações de materiais, sendo o par silício e o vidro Pyrex usado em muitas aplicações. A união das *wafers* de silício e de vidro é um método fiável para fazer a sobreposição e ligação de *wafers* [47]. Para além do vidro, este processo também é utilizado para ligar outros materiais cerâmicos. A união dos cerâmicos com metais, ligas e outros semicondutores, ocorre desde que os coeficientes de expansão térmica dos dois materiais sejam parecidos, algo que não ocorre em metais como o Alumínio e a liga Kovar (Fe-Ni-Co), não existindo, por isso a possibilidade de ocorrer a ligação [46].

O *anodic bonding* é um processo relativamente simples que fornece selagens de grande qualidade hermética. Esta ligação ocorre a elevadas temperaturas, enquanto se aplica um campo elétrico, uma vez que a elevadas temperaturas existe uma dissociação dos óxidos e dos iões móveis de metais alcalinos. Estes são guiados pelo campo elétrico criando uma camada rica em oxigénio na interface do silício e do

vidro. Os iões óxido são guiados pelo campo elétrico para a superfície de silício e provocam a oxidação do mesmo [48].

Uma das maiores vantagens do *anodic bonding* é a possibilidade de ligar superfícies irregulares, impossíveis de unir através da técnica *direct wafer bonding* e a ligação ocorre mesmo com a presença de impurezas no ambiente.

Com a diminuição do tamanho dos dispositivos, a complexidades no fabrico aumenta, sendo os requerimentos para efetuar um *anodic bonding* de qualidade cada vez mais rigorosos. Adicionalmente é crucial uma distribuição uniforme do aquecimento e da tensão nas *wafers* a ligar, e um ambiente controlado (composição dos gases e pressão) [29].

2.3.4.1 POLARIZAÇÃO DO VIDRO

O *anodic bonding* é um processo eletroquímico que depende da polarização do vidro. Esta pode ser alcançada efetuando-se a união de duas *wafers* numa *hotplate* com uma temperatura a rondar os 200°C. A esta temperatura, o vidro torna-se suficientemente condutivo e aplica-se uma tensão elevada ao par, de forma que o vidro seja o polo negativo em relação ao silício. A temperatura de ligação está abaixo da temperatura de transição do vidro, portanto não existe nenhuma deformação macroscópica do mesmo [49].

Quando é aplicada uma tensão DC a um vidro a elevada temperatura, os catiões do ânodo são transportados para o cátodo, tal como se pode constatar no esquemático da figura 2.13.

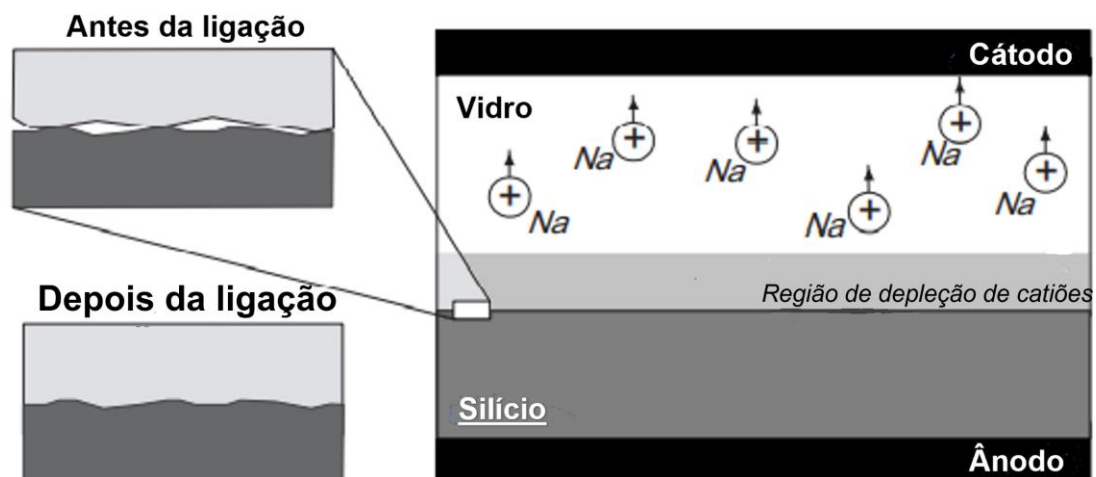


Figura 2.13 - Mecanismo de ligação de silício e vidro por *anodic bonding* (adaptada de [29]).

Na maioria dos vidros utilizados no processo *anodic bonding*, a condução é realizada, principalmente, pelos iões sódio para uma extensão pequena de iões potássio. Como os iões positivos são deslocados

para o cátodo, estes criam uma região de depleção perto do ânodo. A profundidade da região aumenta com o tempo e depende da temperatura e tensão aplicadas [49].

O ânodo não deve nem fornecer nem aceitar iões móveis do vidro, uma vez que se forem fornecidos iões positivos pelo ânodo, não ocorre polarização e o vidro comporta-se como uma resistência, não ocorrendo, por isso, a ligação.

2.3.4.2 ÁREA DE CONTACTO

Devido à irregularidade da superfície, o contacto inicial do silício e do vidro ocorre apenas em algumas localizações. As duas *wafers* são separadas em quase toda a sua área por uma pequena lacuna. Como a força de atração eletrostática é maior nas áreas periféricas aos pontos de contacto, uma vez que a lacuna de ar é menor, estas regiões vizinhas vão ser as próximas a ser unidas. Desta forma, a área de contacto espalha-se do ponto inicial de contacto para o resto da *wafer*.

Devido ao facto de o resto do vidro ser condutivo, quase toda a tensão aplicada cai sobre a região de depleção dos metais alcalinos, que se encontra em crescimento [50].

Os cátodos planos, cuja montagem está demonstrada na figura 2.14, são utilizados na maioria das aplicações porque conseguem criar uma distribuição do campo elétrico mais homogénea, e a eficiência de ligação melhora consideravelmente, além disso a ligação começa em vários pontos da *wafer* simultaneamente, o que diminui o tempo de ligação [50].

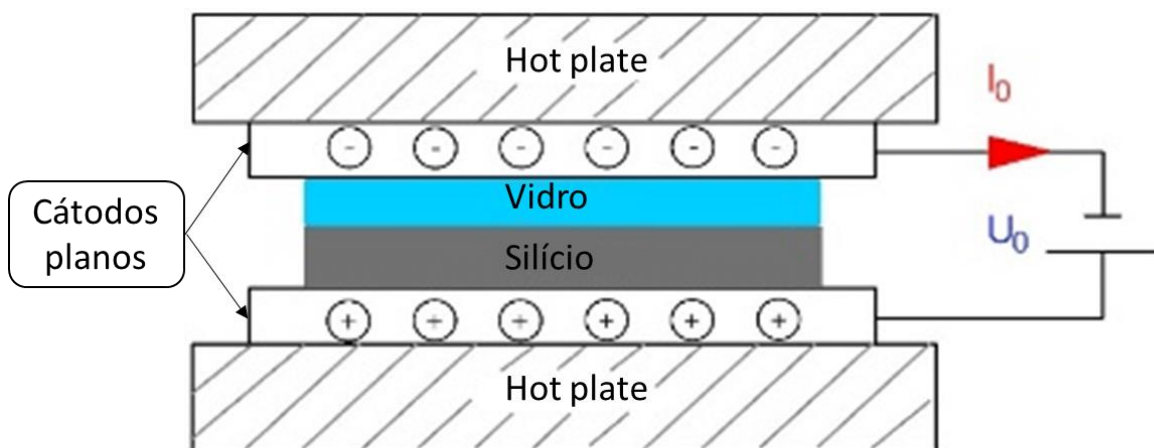


Figura 2.14 - Montagem dos componentes da *anodic bonding* com cátodos planos (adaptado de [82]).

Por outro lado, várias frentes de ligação podem levar à entrada de gás na superfície, resultando em áreas não ligadas. Se for utilizado um cátodo de ponto, a frente de ligação espalha-se do lugar por baixo do elétrodo para o resto da *wafer*, prevenindo que haja ar localizado na interface. No entanto, a utilização de elétrodos de ponto não é eficiente e é menos fiável, especialmente a temperaturas e tensões baixas.

Além disso, o tempo do processo aumenta consideravelmente e a qualidade da ligação vai piorando, do ponto em direção ao limite da *wafer* [51].

A temperatura é o parâmetro mais importante para que exista o contacto e a ligação entre as superfícies [52]. A tensão necessária para que ocorra a ligação, num intervalo de tempo constante, diminui com o aumento da temperatura. Dado que as forças eletrostáticas que atravessam uma lacuna de ar são dependentes do valor da raiz quadrada da tensão e do inverso da raiz quadrada do tamanho da lacuna, uma tensão baixa e uma superfície bastante irregular impossibilitam a ocorrência de contacto e por conseguinte, de uma ligação. Para que ocorra uma boa ligação deve controlar-se a irregularidade da superfície e as partículas externas. As partículas externas dão origem a regiões nas quais não é possível ocorrer a ligação, o que diminui consideravelmente a qualidade da união. A dimensão destas regiões varia de acordo com a temperatura de ligação, das dimensões das partículas, e da tensão aplicada. No entanto, devido à contribuição das forças eletrostáticas, o *anodic bonding* é menos sensível às imperfeições das duas superfícies do que a técnica *direct wafer bonding* [52].

Quando um óxido está presente na interface, a tensão de ligação é partilhada entre o óxido e a lacuna da interface, e por isso existe maior dificuldade em atingir um bom contacto entre as superfícies. O tempo de ligação aumenta consideravelmente com o aumento da espessura do óxido e se este for demasiado espesso a ligação não chega a ocorrer. O silício, quando se encontra exposto no meio ambiente, forma naturalmente uma camada de óxido de silício na sua superfície, sendo que quanto maior for o intervalo de tempo que esteve exposto maior será a espessura desta camada. Por esta razão, antes de se efetuar o processo de *anodic bonding*, deve efetuar-se um *etching* ao silício, de forma a retirar a camada de óxido existente na sua interface. Finalmente, uma superfície hidrofílica de silício tem uma maior probabilidade de formar uma ligação do que uma superfície hidrofóbica e o contacto é atingido mais rapidamente em *wafers* do tipo p que do tipo n [53].

2.3.4.3 REAÇÕES NA INTERFACE DAS SUPERFÍCIES

Quando o silício e o vidro são colocados em contacto, ocorrem reações químicas na interface, resultando na oxidação do substrato de silício e conseqüentemente na ligação permanente com o vidro.

P. Nitzche et. al [54] sugerem que a ligação do silício-oxigênio-silício é formada na interface do silício e do vidro. O oxigênio, que é utilizado na ligação, pode ter origem na camada de depleção, na qual existem

iões não ligados, nas superfícies do silício e do vidro, especialmente na forma de grupos hidroxilo e na dissociação da água que ocorre na camada superficial do vidro [54].

A formação de uma camada fina de óxido durante a ligação foi provada experimentalmente [29], onde foi de notado um degrau de 10 nm entre as regiões unidas e as não unidas. Isto indica que o silício é consumido durante a *anodic bonding* e é formado um óxido [54]. A figura 2.15 contempla estas reações químicas que ocorrem na interface dos dois materiais.

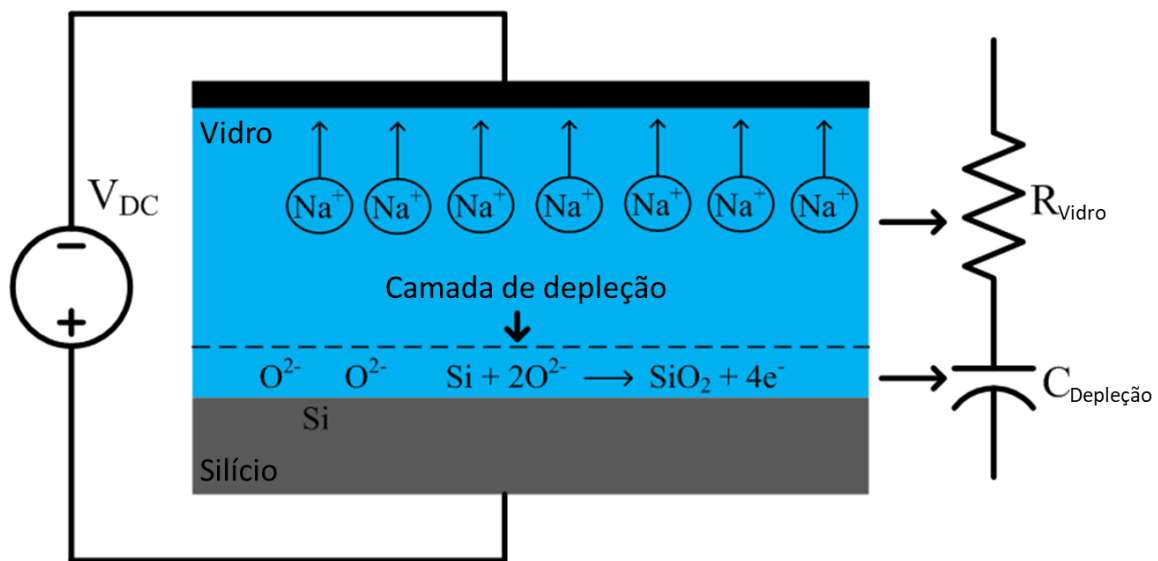


Figura 2.15 - Reações na interface das superfícies no *anodic bonding* (adaptado de [83]).

2.3.4.4 CORRENTE DE LIGAÇÃO

Um dos métodos utilizados para avaliar a qualidade da ligação, enquanto esta ocorre é a monitorização da corrente elétrica que atravessa as *wafers*. Inicialmente, a corrente de ligação tem um aumento acentuado, devido ao aumento da área de contacto, uma vez que as *wafers* são colocadas em contacto quando se origina as forças eletrostáticas. Simultaneamente, ocorre o aumento da região de depleção de catiões, causando uma diminuição da corrente de polarização. Assim, a corrente de ligação atinge um pico e depois diminui gradualmente até que alcança um valor estável e baixo. Na figura 2.16 é possível visualizar a relação tempo-corrente típica medida durante a ligação do silício e do vidro com uma área de 1 cm² e uma espessura de 0,5 mm, no caso do vidro Pyrex e de 0,4 mm no caso das *wafers* de silício do tipo p [55].

Os parâmetros variáveis no *anodic bonding* são a tensão aplicada e a temperatura de ligação, sendo que quanto maior for a temperatura e/ou a tensão, maior será o pico de corrente e menor o tempo necessário para se completar a ligação entre as duas *wafers*.

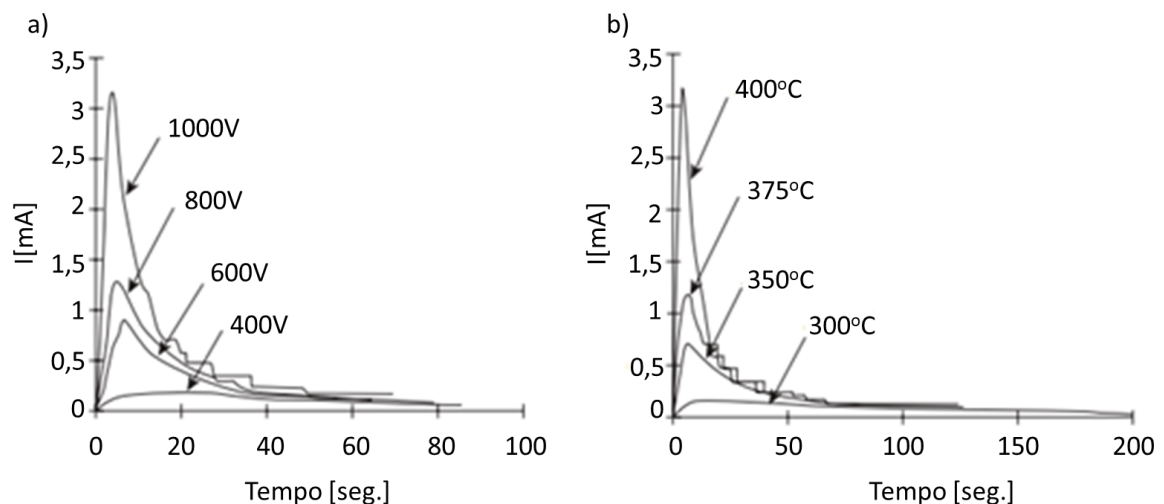


Figura 2.16 - Variação da corrente ao longo do tempo na *anodic bonding* para diferentes: (a) valores de tensão e (b) temperaturas (adaptado de [27]).

A espessura do vidro também afeta o tempo de ligação e o resultado do processo de ligação. Um vidro mais espesso apresenta uma resistência elétrica maior, diminuindo a tensão efetiva aplicada na interface do vidro e silício, dando origem a uma ligação mais fraca. A ligação pode também ser efetuada em vácuo mas, devido à fraca transferência de calor, a ligação é obtida de forma muito mais lenta do que à pressão atmosférica [56].

2.3.4.5 CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DE LIGAÇÃO

A variação da corrente de ligação é um parâmetro que permite avaliar o progresso do processo de ligação. Num processo normal, a corrente de ligação, a temperatura, a tensão aplicada e a pressão da câmara de ligação são monitorizadas de forma contínua [57].

Uma ligação com elevada qualidade é caracterizada por apresentar uma elevada força mecânica e um stress residual baixo nas estruturas ligadas. A força da ligação pode ser obtida através de testes de fratura tais como testes de pressão ou testes de dobramento. Os valores obtidos dependem da geometria das estruturas do teste e do método utilizado para aplicar a força. Normalmente, estes valores da força de ligação são na ordem dos 10- 20 MPa, variando a área da ligação das *wafers* entre os 94-99.9% [56].

Na realização destes testes, ocorre frequentemente a fratura do vidro, algo que é em diversos casos interpretado como a selagem ser mais forte que o próprio vidro, como se pode verificar na figura 2.17.

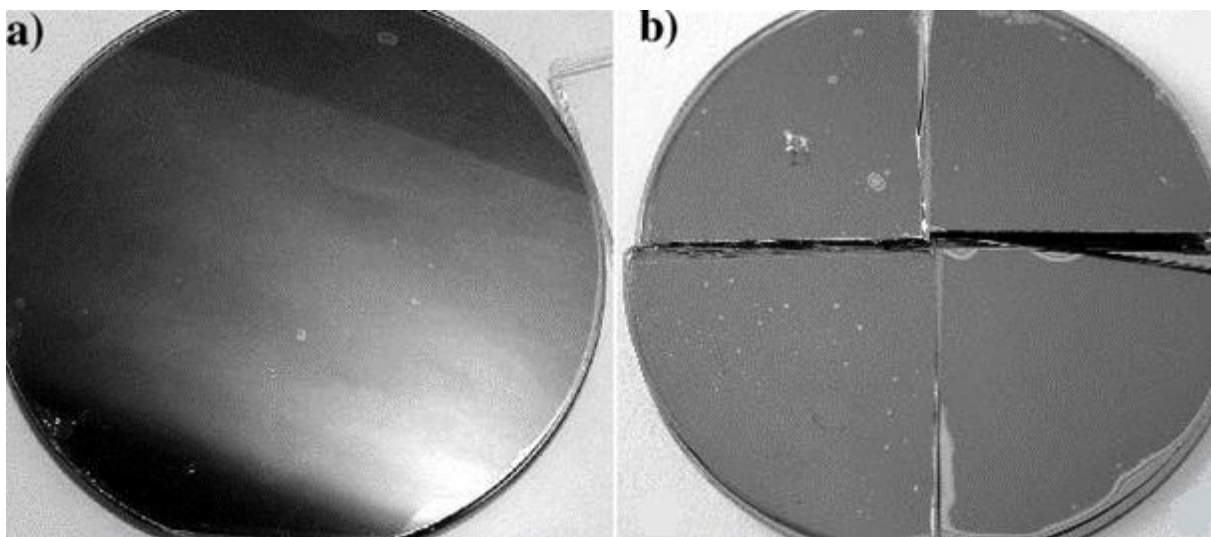


Figura 2.17- Resultados dos testes de fratura em *wafers* de silício e vidro (a) antes do teste e em (b) depois do teste [60].

De acordo com o estudo apresentado em [58], este comportamento é resultado do stress assimétrico que se desenvolve na interface entre dois materiais não similares, durante a quebra. Existem três componentes principais de stress que contribuem para a quebra do vidro: cargas aplicadas externamente; uma diferença significativa no coeficiente térmico entre os dois materiais não similares; e o stress causado pela compressão de partículas externas na interface.

O stress residual térmico é gerado durante o arrefecimento da temperatura à qual se realizou o *anodic bonding* para a temperatura ambiente, sendo outro critério para avaliar a qualidade da ligação. É causado pelas diferenças nos coeficientes de expansão térmica dos materiais, nomeadamente do silício e do

vidro. A cadeia de ligação induzida no silício pode ser calculada a partir de medições de curvatura, efetuadas antes e depois do processo de ligação. Estas revelam se a ligação, no final do processo de mudança de temperatura, induz um stress residual térmico compressivo no silício. Para uma dada espessura de silício, existe uma temperatura intermédia que fornece uma ligação sem stress, em função da espessura do vidro. Por exemplo, para 0,5 mm de espessura de amostras de vidro a temperatura ideal para ocorrência de ligações sem stress é de 315°C, enquanto para 1,5mm é de 260°C . A ligação com vidros mais grossos induz um maior stress no silício [55].

A hermeticidade da selagem pode ser verificada utilizando vários métodos, sendo que a eficiência destes métodos depende dos requerimentos para cada aplicação específica. O bombeamento de dispositivos com gases como hélio, árgon, nitrogénio, cripton radioativo e néon foi reportado como método para testagem da hermeticidade de dispositivos de encapsulamento em vácuo [59]. No caso de existir uma fuga na selagem, podem detetar-se um aumento da pressão nas cavidades a longo prazo [59].

Outro método para mapear as áreas de ligação entre o silício e o vidro é através da inspeção visual, sendo que as áreas não ligadas surgem com uma cor cinzenta mais clara, e se a separação entre o vidro e o silício for maior surgem interferências coloridas [60].

2.3.5 MÉTODOS DE INTRODUÇÃO DE METAIS ALCALINOS NAS CÉLULAS DE VAPOR

As células de vapor de metais alcalinos foram inicialmente desenvolvidas para relógios atômicos, sendo o avanço das células de vapor, quase totalmente direcionado para essa área. O tempo atômico e os padrões de frequência baseados na absorção de micro-ondas pelos vapores de Rb e Cs foram descobertos na década 50 [61]. Rapidamente se tornaram a referência mais precisa de frequência para tempo e medidas de frequências, tendo um papel importante na tecnologia de hoje [62].

Os primeiros sistemas microeletromecânicos (MEMS) de relógios atômicos de Cs e Rb foram apresentados por J,Kitching et al.[63].

A célula MEMS de Rb ou Cs tem de ser pequena e selada hermeticamente para proteger os vapores dos metais alcalinos e os gases neutros. Os materiais da célula necessitam de ser transparentes, de forma a permitir a passagem da luz para os átomos e dos átomos para fora da célula. Adicionalmente, não devem reagir com os átomos do metal alcalino e não podem ser magnéticos, tendo-se abordado nas secções anteriores que o material mais utilizado é o vidro.

Existem vários métodos para a introdução de vapor de metal alcalino no interior da célula. Estes métodos são baseados em dois princípios: a evaporação do metal alcalino e a reação química para formar o metal alcalino no seu estado puro [64].

Para cada método, existem métodos de microfabricação mais utilizados, tal como consta no esquemático da figura 2.18.

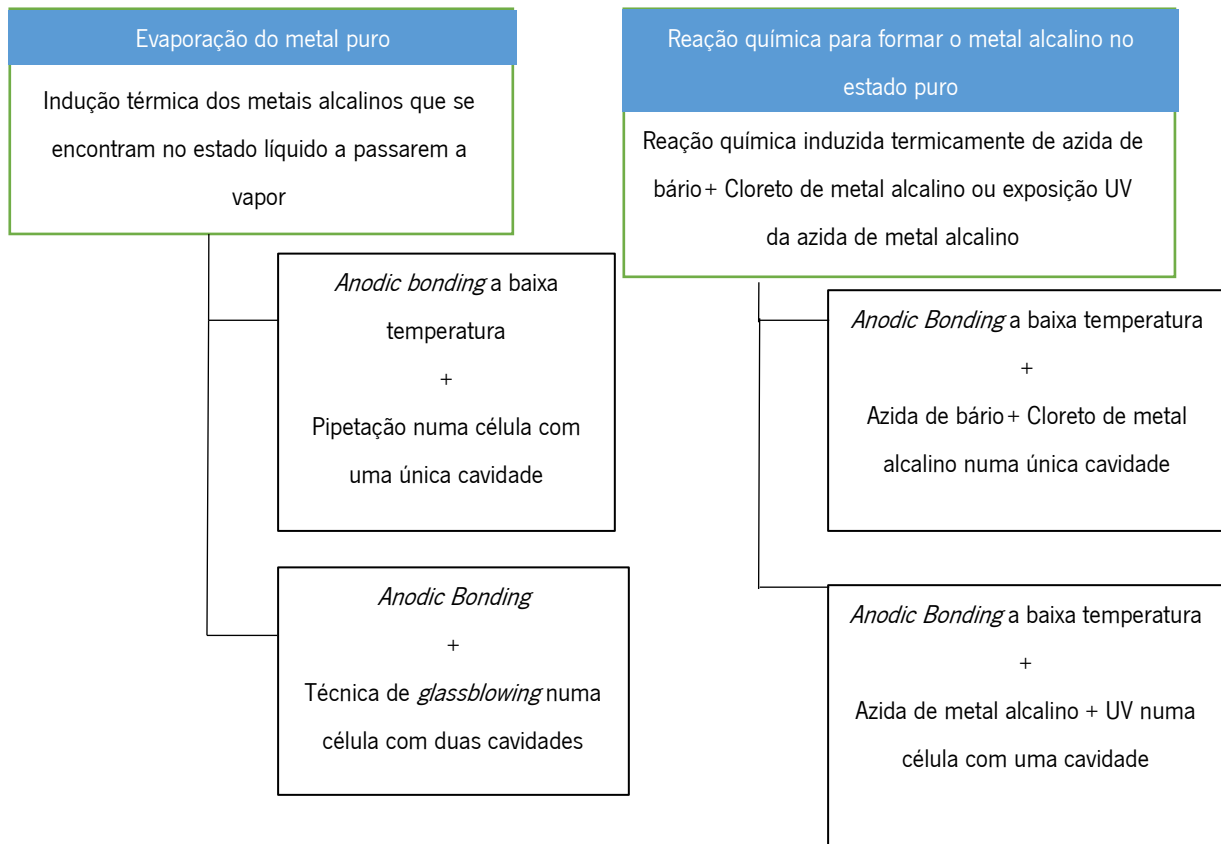


Figura 2.18 – Métodos para introdução de vapor de metal alcalino no interior da célula macro/micromaquinada.

2.3.5.1 CÉLULAS DE VAPOR EM ESCALA MACRO

A técnica de fabricar células de vapor de maiores dimensões designa-se por técnica *glassblowing*, estando a sua montagem representada na figura 2.19 [65].

A base da montagem é um aparelho em vácuo com a secção principal equipada com um tubo de vidro conectado a uma bomba de vácuo e a linha de introdução de gás. Um fio *dispenser* ou um *melting pot* de metais alcalinos é colocado dentro do tubo. Paralelamente é colocado uma célula macro conectada ao tubo através de um capilar de vidro.

Inicialmente, o sistema é bombeado a uma pressão de cerca de 10^{-5} Torr, sendo de seguida introduzido um gás inerte ou uma mistura de gases inertes no tubo de vidro e na célula. O metal alcalino é colocado no interior do tubo através da evaporação do metal líquido puro ou por *dispensing* atômico. Os vapores do metal alcalino difundem-se através da célula, que é mantida a temperatura ambiente, condensando-se no seu interior e formando pequenas gotas. Por fim, o vidro de conexão é cortado utilizando uma

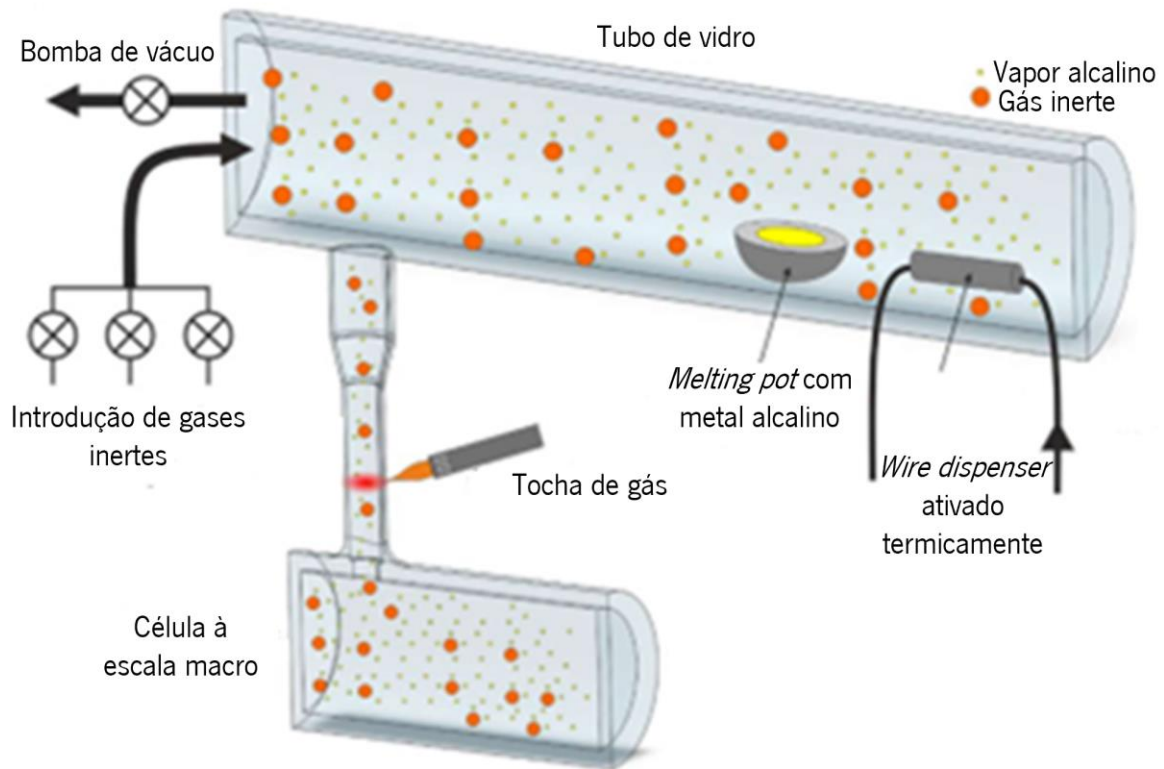


Figura 2.19 - Montagem técnica *glassblowing* (adaptado de [70]).

tocha de gás e a célula é separada do tubo de vidro. Existem diversas de células de quartzo ou vidro borossilicato disponíveis no mercado produzidas através desta técnica [65].

2.3.5.2 PIPETAÇÃO

A pipetação é método mais antigo de fabricação de células de vapor com vidro-silício proposto por J. Kitching e o seu grupo [66], estando o método ilustrado na figura 2.20. O processo de microfabricação consiste em 3 passos:

1. Fabrico da célula de vidro e silício através de *deep reactive ion-etching* (DRIE) para efetuar a obtenção da cavidade e *anodic bonding* a elevada temperatura para ligação dos substratos;
2. Pipetação direta do metal alcalino no estado líquido e introdução na célula;
3. Encapsulamento da célula a baixa temperatura através de *anodic bonding* de período elevado [66]

A célula é formada por silício, com cavidades produzidas por DRIE e dois vidros unidos ao silício através de *anodic bonding*. O primeiro *anodic bonding* é realizado com uma temperatura a rondar os 400°C e uma voltagem de cerca de 1kV.

O encapsulamento final é feito dentro de uma câmara em vácuo (10^{-5} Torr). A célula é colocada numa *hotplate* à temperatura ambiente e preenchida com o metal alcalino no estado líquido através da pipetação. Isto é realizado num ambiente com gás inerte e introduzido sobre uma pressão absoluta entre 50 e 200 Torr. O vidro do topo da célula é depois colocado a uma temperatura baixa e o segundo *anodic bonding* é efetuado durante um período longo: é aplicada uma tensão de polarização e a temperatura do processo é depois elevada, lentamente, para cerca de 350°C , o processo dura algumas horas [67]. Este processo apresenta, no entanto, algumas desvantagens, sobretudo nas propriedades a longo prazo da célula. O *anodic bonding*, como referido previamente, necessita de temperaturas elevadas, pois a ligação entre o vidro e o silício é feita quando ocorre a ligação siloxano (Si-O-Si) resultando na desidratação e dissociação molecular da água. As partículas de gás resultantes como o O_2 , H_2O , OH^- e os hidrocarbonetos são reativas com os metais alcalinos. Existem diversos estudos de otimização do processo, sendo o revestimento do vidro com óxido de alumínio, um dos mais promissores, uma vez que impede a reação entre o vidro e o rubídio [68].

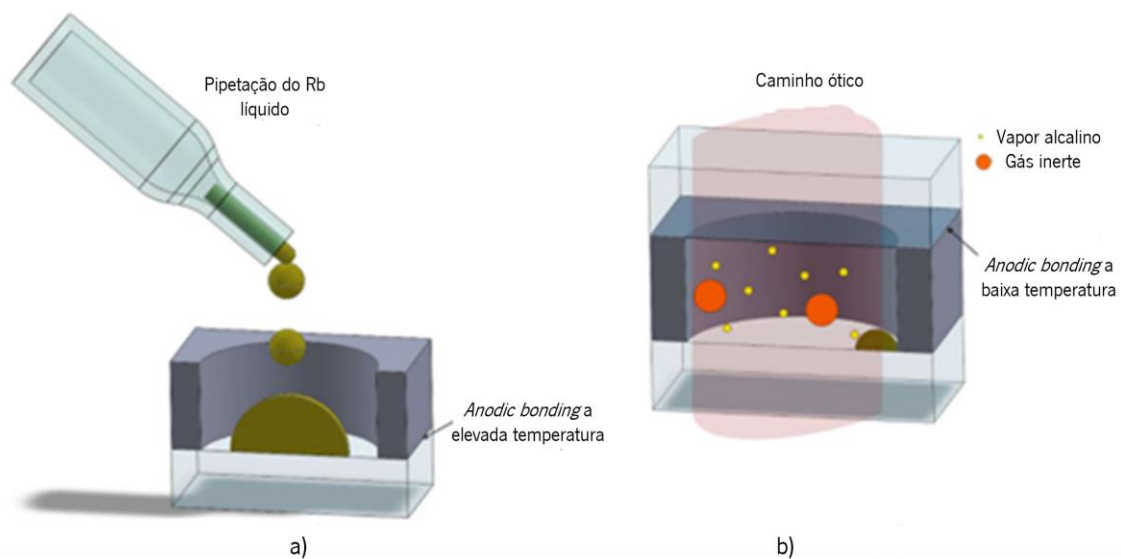


Figura 2.20 – Método de microfabricação utilizando a pipetagem do metal alcalino, ocorrendo a pipetagem em (a) e em (b) a selagem e transformação em vapor (adaptado de [70]).

2.3.5.3 GLASSBLOWING NUMA ESCALA MICRO

O processo híbrido de *glassblowing* e micro fabricação é uma combinação do método convencional de fabricação de uma célula de vapor e com os processos de MEMS [69], encontrando-se descrito na figura 2.21 por R. Lutwak [69] que apresentaram um processo que inicia com a corrosão de duas cavidades, de 1,5 mm de diâmetro cada, numa *wafers* de silício. As cavidades estão conectadas por um canal com

1 mm de largura e 100 μm de espessura que são feitos separadamente. Em cada passo, o topo e a parte de baixo do Pyrex são unidos através de *anodic bonding*.

Seguidamente, a conexão é cortada com uma tocha de gás e obtém-se uma célula preenchida com metal alcalino e o gás inerte. Apesar deste processo resultar em células de vapor puras e composição muito bem controlada, o processo não é totalmente compatível com a tecnologia MEMS e por isso não é possível a sua produção em massa [70].

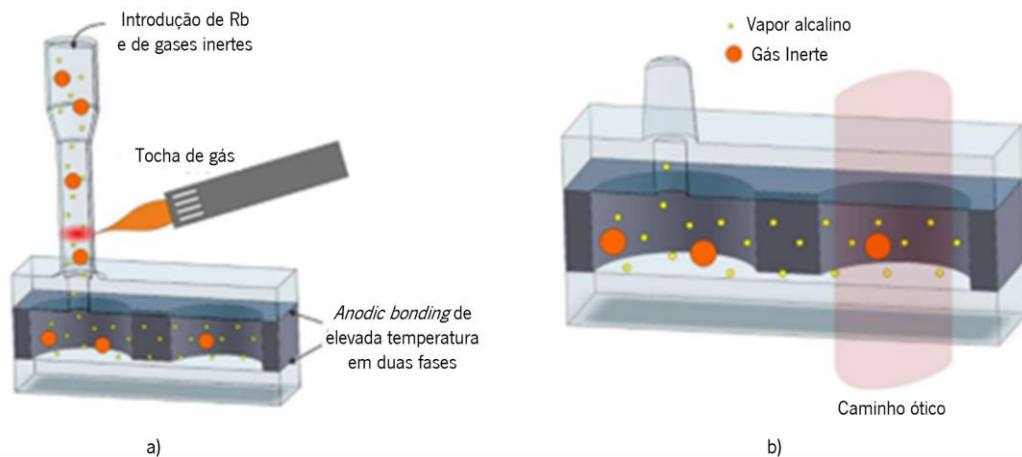


Figura 2.21–Processo híbrido de *glassblowing*, ocorrendo o corte com a tocha de gás em (a) e em (b) a célula final (adaptado de [70]).

2.3.5.4 REAÇÕES QUÍMICAS ON-CHIP DE CLORETO DE METAL ALCALINO E AZIDA DE BÁRIO

A dificuldade de manipular o metal alcalino no estado líquido em vácuo, assim como a elevada reatividade dos metais alcalinos no meio ambiente, levaram à introdução de um novo método de miniaturizar o fabrico de uma célula de metal alcalino, baseado na geração de vapor de metal alcalino dentro da estrutura MEMS, através de uma reação química entre o cloreto de metal alcalino e a azida de bário (BaN_6). Estas substâncias são estáveis no ar, sendo por isso mais conveniente a sua utilização.

A utilização de uma reação química como método de introdução do vapor de metal alcalino permite melhorias significativas na fabricação de células MEMS [71]. O processo consiste no fabrico de uma célula de vidro e silício colocando uma mistura de cloreto de metal alcalino e de BaN_6 dentro da célula, com encapsulamento final na atmosfera do gás inerte [66].

O encapsulamento final tem 3 fases: a primeira fase consiste no pré-aquecimento a 120 graus, algo que induz a reação na qual a BaN_6 se decompõe em bário (Ba) e azoto (N_2), sendo depois o N_2 bombeado para fora; na segunda fase, a parte de vidro de cobertura é colocada na célula de silício e vidro, sendo aplicada uma tensão de polarização e depois a temperatura é elevada até 300°C para ocorrência do

anodic bonding; durante a rampa térmica, a ligação de silício-vidro é formada e o segundo estágio da reação química está feito [72].

O processo parece ser adaptável para produção em grande escala de células MEMS. No entanto, o cloreto do metal alcalino pode-se depositar novamente nas superfícies interiores da célula, influenciando significativamente a sua transparência. A presença de cloretos pode atuar como gás inerte, embora este efeito ainda não tenha sido discutido [72].

2.3.5.5 REAÇÕES QUÍMICAS OFF-CHIP DE CLORETO DE METAL ALCALINO E DA AZIDA DE BÁRIO

A reação química *off-chip* do cloreto de metal alcalino e da BaN_6 é um método modificado que combina uma reação química para gerar o vapor de metal alcalino e a sua introdução direta na célula. Este foi apresentado por S. Knappe et al. [73] e está representado na figura 2.22. Esta técnica utiliza a reação que origina o metal alcalino no estado líquido, na forma de pequenas gotas na parte de fora da célula seguido por um procedimento de *anodic bonding* a baixa temperatura para encapsular a célula.

O primeiro passo consiste no aquecimento da célula e da cobertura de vidro a 300°C dentro de uma câmara em vácuo, de forma a eliminar o vapor de água, que pode reagir com o metal alcalino. Seguidamente é utilizada uma ampola preenchida com uma mistura de BaN_6 e cloreto de metal alcalino. A reação entre as duas substâncias é induzida através de um aquecimento (a 180°C , para o Rb). Como resultado da reação, uma pequena bola de metal alcalino puro é formada no fim do nódulo da ampola. No final, o nódulo é colocado dentro da cavidade da célula para inserir as gotas de metal alcalino líquido [73].

Finalmente, depois do N_2 ser bombeado para fora e a câmara estar preenchida com a mistura de gases inertes apropriada, a célula é selada através de um *anodic bonding* de baixa temperatura com a cobertura de vidro, fazendo o metal alcalino transitar para o seu estado de vapor.

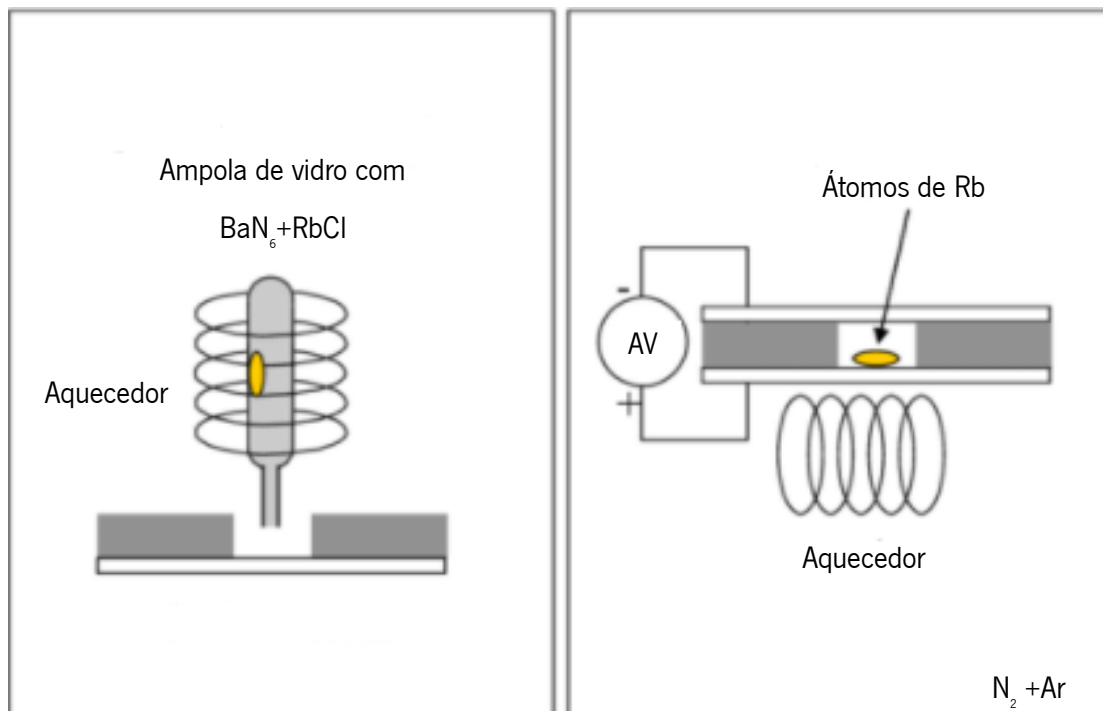


Figura 2.22 - Reação química *off-chip* de cloreto de, neste caso, Rb e BaN_6 (adaptado de [84]).

2.3.5.6 REAÇÃO QUÍMICA DE AZIDA DE METAL ALCALINO ATRAVÉS DE UV INDUZIDO

Este método começa com a pipetagem de uma solução aquosa de azida do metal alcalino, para o interior da célula [74]. A decomposição da azida do metal alcalino é induzida expondo a célula encapsulada a radiação UV. Como resultado, o metal alcalino e o N_2 são obtidos dentro da célula.

O procedimento consiste na deposição da azida de metal alcalino através de pipetagem, sendo efetuada de seguida uma selagem da célula através da técnica *anodic bonding* e posterior exposição UV, sendo esta fornecida por uma lâmpada de 254 nm. Foram testados vários tempos de exposição entre 8-100h e mesmo nos períodos de exposição mais demorados, alguma da azida de metal alcalino não se decompõe dentro da célula, devido à grande absorção da luz UV característica do vidro, como é possível verificar na figura 2.23.

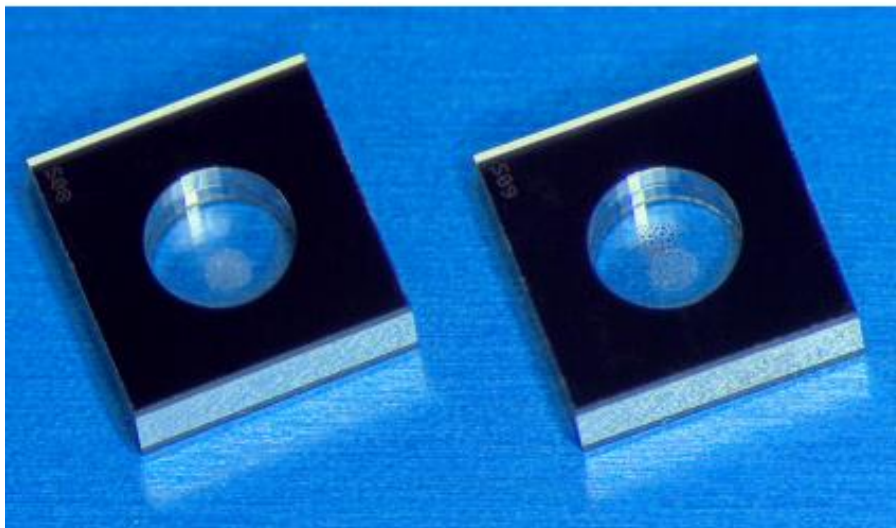


Figura 2.27 - A célula antes (esquerda) e depois (direita) da incidência de radiação UV (Retirado do artigo [74]).

2.3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os OPMs existentes são constituídos geralmente por uma fonte de luz na transição D1 do metal alcalino, uma célula de vapor contendo o metal alcalino e um fotodetector.

A célula de vapor é o componente principal de um OPM e o mais complexo. Este elemento é normalmente constituído por duas *wafers* de vidro e uma *wafer* de silício. Entre os métodos existentes para a ligação das *wafers*, o *anodic bonding* é o processo mais comumente utilizado.

A *wafer* de silício da célula necessita de ser micromaquinada, sendo vulgarmente utilizada a técnica de DRIE, para se efetuar uma cavidade no substrato.

O processo *anodic bonding* permite a ligação de substratos de vidro e silício, através da utilização de temperaturas e tensões elevadas, dando a origem a uma união hermética e forte.

Durante a ligação é possível observar se esta está a ser bem efetuada, através da análise do gráfico de corrente que circula entre os substratos. No final do processo de ligação procede-se à avaliação da ligação efetuada através de inspeção visual (análise de zonas ligadas e não ligadas), de testes de força da qualidade da ligação (força necessária para quebrar a ligação).

Para a introdução do metal alcalino no interior da célula existem diversos métodos.

A pipetação é um método que assegura o encapsulamento efetivo do metal alcalino puro e assegura que os gases inertes se encontram dentro da célula bem selados.

No entanto, a baixa temperatura de evaporação e a elevada reatividade dos metais alcalinos devem ser considerados no planeamento da tecnologia de fabrico da célula. Normalmente a necessidade de

manipulação do metal alcalino no estado líquido numa atmosfera anaeróbica ou em vácuo torna esta técnica difícil de ajustar.

A introdução dos componentes alcalinos aparenta ser mais fácil na fabricação em larga escala. A reação do cloreto de metal alcalino e da BaN_6 é ativada termicamente. A decomposição química da BaN_6 torna-se efetiva acima de 120°C . À temperatura ambiente, estas substâncias são estáveis mesmo em contacto com o oxigénio presente na atmosfera. A principal desvantagem desta reação química é que o rendimento da reação não é muito elevado. Além disso, o produto de reação cloreto de bário apresenta-se na forma de pó branco que pode afetar negativamente a transmissão da luz através de células. Um facto significativo neste método é o facto de o azoto gasoso ser também um produto da reação. O azoto pode funcionar como gás inerte, não sendo desejado em algumas aplicações.

O método da reação química feita *off-chip*, reduz os problemas relacionados com a presença de produtos de reação no estado sólido e a presença de substratos que não reagem. O metal alcalino é colocado diretamente na célula silício-vidro.

O método da fotólise através da radiação UV que permite combater as desvantagens das técnicas de obtenção de vapor de metal alcalino previamente mencionadas, sendo por isso o método a adotar nesta dissertação.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os procedimentos desenvolvidos para a microfabricação da célula de vapor de metal alcalino. Inicialmente, é apresentada a montagem e os componentes utilizados para efetuar o processo de *anodic bonding*, que permite a ligação de wafers de silício e vidro borossilicato. Posteriormente é apresentado o processo utilizado para obtenção do vapor do metal alcalino, nomeadamente do Rb.

3.1 MICROMAQUINAGEM DE WAFERS DE SILÍCIO

Como foi referido no capítulo anterior, foi necessário criar uma cavidade nos substratos do silício por forma a criar-se uma janela para a passagem da luz na célula e obtenção do fenómeno ótico-magnético característico dos OPMS.

As cavidades neste material foram efetuadas através de dois métodos distintos: através de uma perfuradora em *wafers* de silício, para testes e caracterização do *anodic bonding* e através de micromaquinagem a laser para as células de vapor de rubídio finais.

Para testagem e aperfeiçoamento da técnica de *anodic bonding* foram utilizados substratos de silício perfurados através de um processo mecânico. Os substratos são colocados num banho de água, uma vez que as *wafers* são extremamente finas e frágeis. Dá-se início à formação das cavidades com a utilização de uma perfuradora.

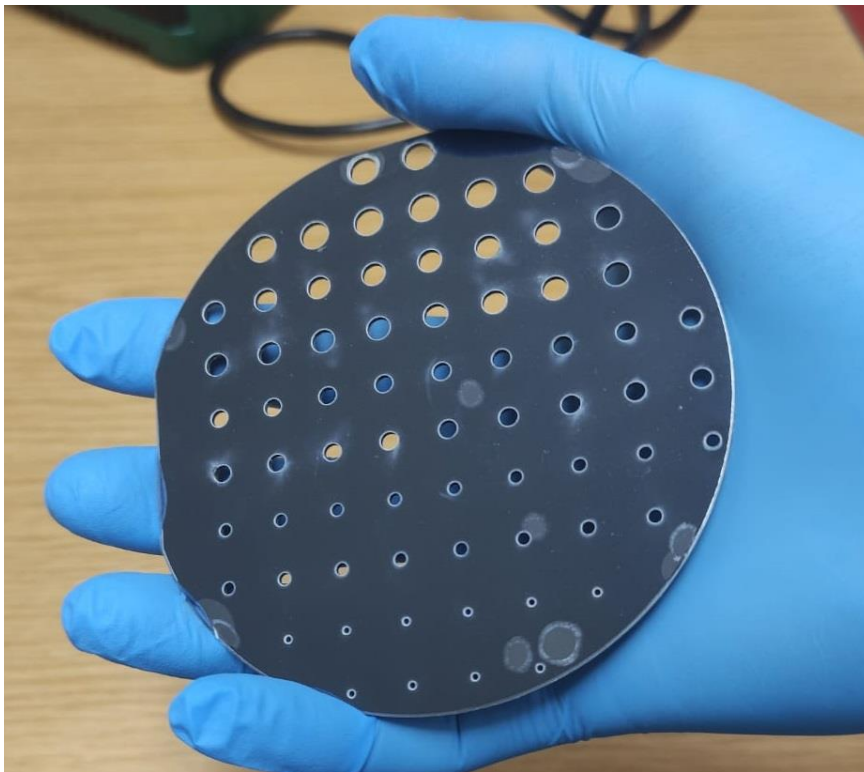


Figura 3.1 – *Wafer* de silício micromaquinada com laser.

As *wafers* de silício para as células de vapor de rubídio final, foram micromaquinadas através de *laser machining* pela empresa SIEGERT WAFER [75]. Foram micromaquinadas cavidades circulares, com diâmetro de 1 a 5 mm, tal como é ilustrado na figura 3.1.

3.2 ANODIC BONDING - LIGAÇÃO DE SUBSTRATOS DE SILÍCIO E BOROSSILICATO

Para efetuar a ligação de silício e vidro borossilicato, utilizou-se a técnica *anodic bonding*. Como foi dito no capítulo anterior, o *anodic bonding* é uma técnica que requer aplicação de temperaturas e tensões elevadas. Desta forma, foi utilizada uma *hotplate*, que permite o aquecimento até 300°C, e uma fonte de tensão com transformador, que consegue fornecer tensão até 1200V. Para a aplicação uniforme de tensão e temperatura pelos substratos de silício e vidro, utilizaram-se dois elétrodos de alumínio. A elevada condutividade térmica e elétrica deste material, permite que tanto a temperatura como a tensão fornecida a estas se distribuem uniformemente pelos substratos, sem que ocorram perdas significativas. Para que o processo de *anodic bonding* funcione corretamente é necessário que a tensão aplicada gere uma corrente que atravesse os substratos. Assim, é necessário isolar qualquer interferência metálica que possa conter uma resistência menor que os substratos, para a qual a corrente pode fluir. Devido à proximidade dos substratos conjugada com a aplicação de uma diferença de potencial elevada, é previsível a formação de arcos de tensão. Assim, para não afetar o processo de ligação, utilizou-se fita de *Kapton*. Este isolador é colocado em toda a superfície do eletrodo de alumínio, com a exceção do local onde se coloca o substrato de vidro. Por fim, são também necessários um multímetro e resistências elétricas, uma vez que a tensão fornecida pelo transformador e a corrente do circuito são parâmetros importantes para controlar e garantir o bom funcionamento da ligação. A figura 3.2 a) apresenta uma fotografia do transformador [76] utilizado, que contém uma entrada ligada a uma fonte de tensão e a saída ligada aos elétrodos de alumínio. Além disto, o transformador tem incorporado um potenciômetro que permite regular a tensão de saída. Na figura 3.2 b), encontram-se os elétrodos posicionadas em cima da *hotplate*, sendo que o eletrodo de alumínio inferior se encontra isolado com *Kapton* em toda a sua superfície, exceto no lugar onde se coloca o substrato de vidro.

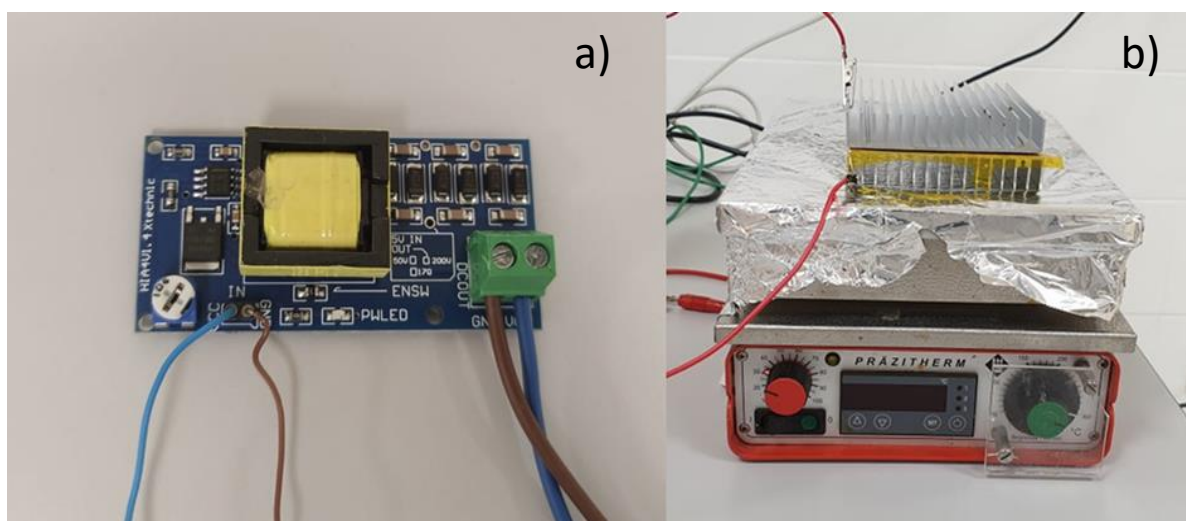


Figura 3.2 - Em a) transformador com um potenciômetro para regular a tensão aplicada nos elétrodos e b) *hotplate* para fornecimento de temperatura ao sistema de *anodic bonding*.

3.2.1 PROCEDIMENTOS PRÉ-LIGAÇÃO

O silício quando se encontra à temperatura ambiente começa a formar uma camada de óxido por cima do substrato e, quando existe este óxido, a tensão de ligação é partilhada entre o óxido e a lacuna da interface, e por isso existe maiores dificuldades em atingir um bom contacto entre as superfícies. Desta forma, o primeiro procedimento para a realização do *anodic bonding* é a imersão do silício em Silox Vapox III, durante cerca de 40 minutos, para remover a camada de óxido existente nos substratos de silício. Após a desoxidação dos substratos de silício procede-se à sua lavagem com água e álcool isopropílico. Os substratos de vidro são colocados em banho ultrassónico, cerca de 10 minutos e a uma temperatura de 40°C, sendo de seguida lavados com água e álcool isopropílico, com o objetivo de eliminar quaisquer resíduos que possam existir nas superfícies destes.

Para controlo da diferença de potencial fornecida pelo transformador através de um multímetro, foi necessário um circuito divisor de tensão - Equação 3.1, uma vez que a tensão fornecida para o processo de *anodic bonding* é superior aos limites do multímetro.

$$V_0 = \frac{R_2}{R_1 + R_2} \times V_i \quad (3.1)$$

A fonte de tensão é ajustada para fornecer uma tensão de entrada de 7,5 V, e o potenciômetro do transformador [76], é de seguida ajustado, de forma a se obter 1000 V na saída deste. Uma vez ajustado o potenciômetro na tensão pretendida, desliga-se a fonte de tensão e desmonta-se o circuito divisor de tensão para a colocação do multímetro em série com o transformador e os elétrodos de alumínio. É assim possível, medir a corrente que atravessa os substratos durante o processo de *anodic bonding*.

3.2.2 ANODIC BONDING À PRESSÃO ATMOSFÉRICA E EM VÁCUO

3.2.2.1 MONTAGEM À PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Após concluídos os procedimentos de pré-ligação descritos na secção anterior são realizados, de forma sequencial, os seguintes passos para a obtenção do *anodic bonding* à pressão atmosférica:

1. aquecimento das placas de alumínio na *hotplate* à temperatura desejada;
2. ligação do cátodo ao elétrodo de alumínio em contacto com o substrato de vidro;
3. colocação do elétrodo de alumínio, que representa o ânodo sobre o substrato de silício;
4. ligação da fonte de tensão a 7,5 V, dando-se início ao processo- *anodic bonding*;
5. anotação do pico de corrente e análise da existência de picos, durante o processo de ligação, sendo um indicativo da qualidade do mesmo;
6. após a estabilização da corrente, desliga-se a fonte de tensão e retira-se o ânodo do substrato de silício (fim da ligação);
7. por fim, avaliação da ligação silício-vidro através da existência de manchas cinzentas-claras ou interferências coloridas.

Na figura 3.3 encontra-se uma fotografia da montagem para o processo de *anodic bonding* à pressão atmosférica.

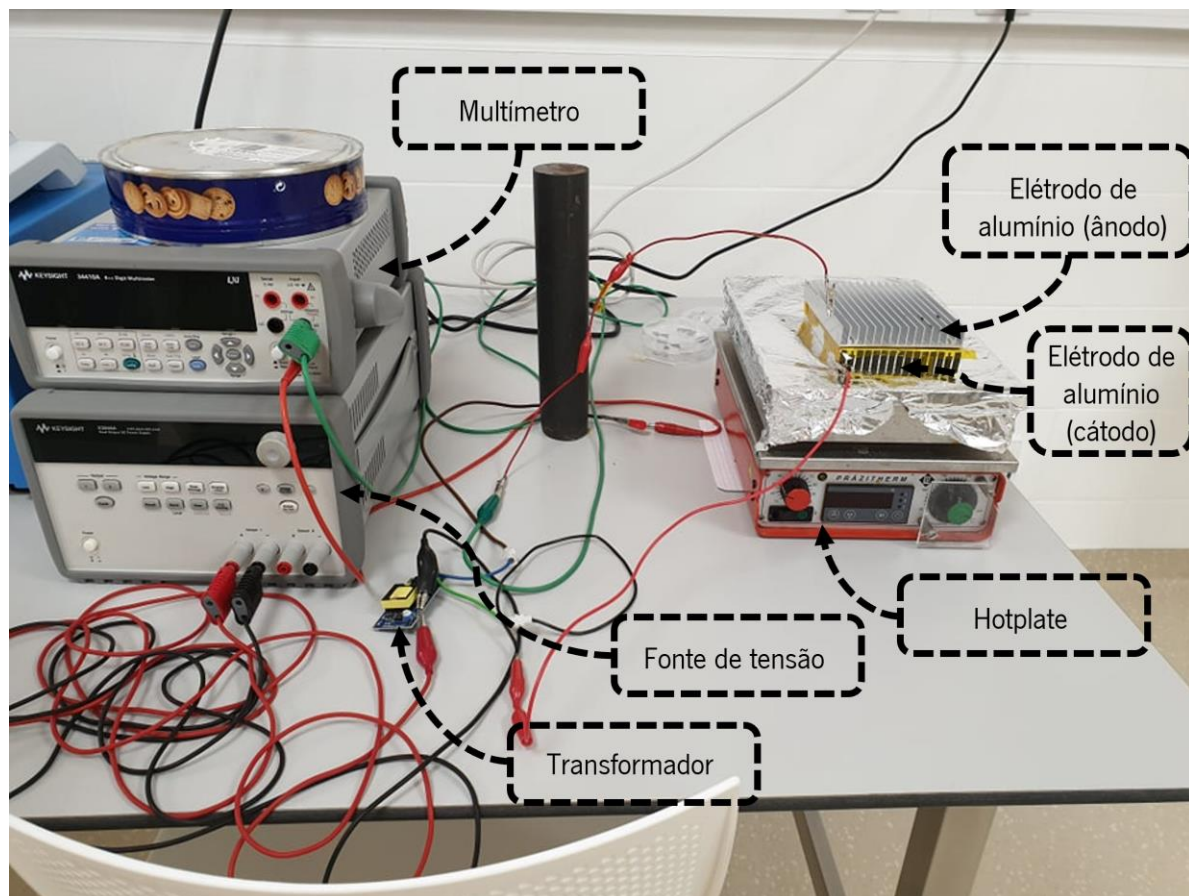


Figura 3.3-Montagem para o processo *anodic bonding* à pressão atmosférica.

3.2.2.2 MONTAGEM EM VÁCUO

A selagem da célula de vapor de rubídio é um passo importante e bastante complexo, uma vez que tem de ocorrer em vácuo. A atmosfera no interior da célula só pode ser constituída por gases neutros, devido ao facto do vapor de rubídio ser extremamente reativo com o oxigénio, que é um gás predominante na atmosfera terrestre [77].

Para a realização da selagem é assim necessário recorrer a uma câmara de vácuo. Esta possui uma resistência de aquecimento, que permite elevar a temperatura até cerca de 300°C, integrada numa superfície, onde são colocados os substratos para efetuar a ligação. A tensão necessária para ocorrer o *anodic bonding* é aplicada a partir do exterior da câmara, que depois conduz para o interior. Devido às características metálicas da câmara existiam diversas zonas, onde era possível ocorrer arcos de tensão derivados da diferença de potencial entre dois pontos próximos, ou até um desvio da corrente dos substratos, uma vez que sendo a resistência dos substratos extremamente elevada, é possível à corrente

encontrar circuitos elétricos alternativos com menor valor de resistência. Estes desvios reduzem o valor da corrente que atravessa os substratos, algo que não é o desejado. Desta forma foi necessário através de um multímetro encontrar e isolar com fita de kapton todos os possíveis pontos de contacto e de fuga da corrente, tornando o processo o mais eficiente possível. Adicionalmente, foram utilizados parafusos de *nylon*, material resistente e não condutor, para fechar a câmara de vácuo.

Após os procedimentos de limpeza dos substratos, tal como explicado na secção 3.2.1, o *anodic bonding* em câmara de vácuo é efetuado sequencialmente com:

1. colocação das amostras na posição sobre a superfície interna da câmara de vácuo com as ligações dos elétrodos convenientemente efetuadas (ânodo e cátodo);
2. selagem da câmara com os parafusos de *nylon* e obtenção de uma atmosfera em vácuo (10^{-6} mbar);
3. aquecimento dos substratos a 275°C , através da resistência de aquecimento existente na câmara;
4. ligação da fonte de tensão a 7,5 V (no exterior da câmara), dando-se início ao *anodic bonding*;
5. anotação do pico de corrente e análise da existência de picos durante o processo de ligação, sendo um indicativo da qualidade do mesmo;
6. após a estabilização da corrente, desliga-se a fonte de tensão e abre-se a câmara (fim da ligação);
7. por fim, avaliação da ligação silício-vidro e avaliação do estado da azida de rubídio (RbN_3).

Toda a montagem e as ligações efetuadas na câmara de vácuo encontram-se ilustradas na figura 3.4.

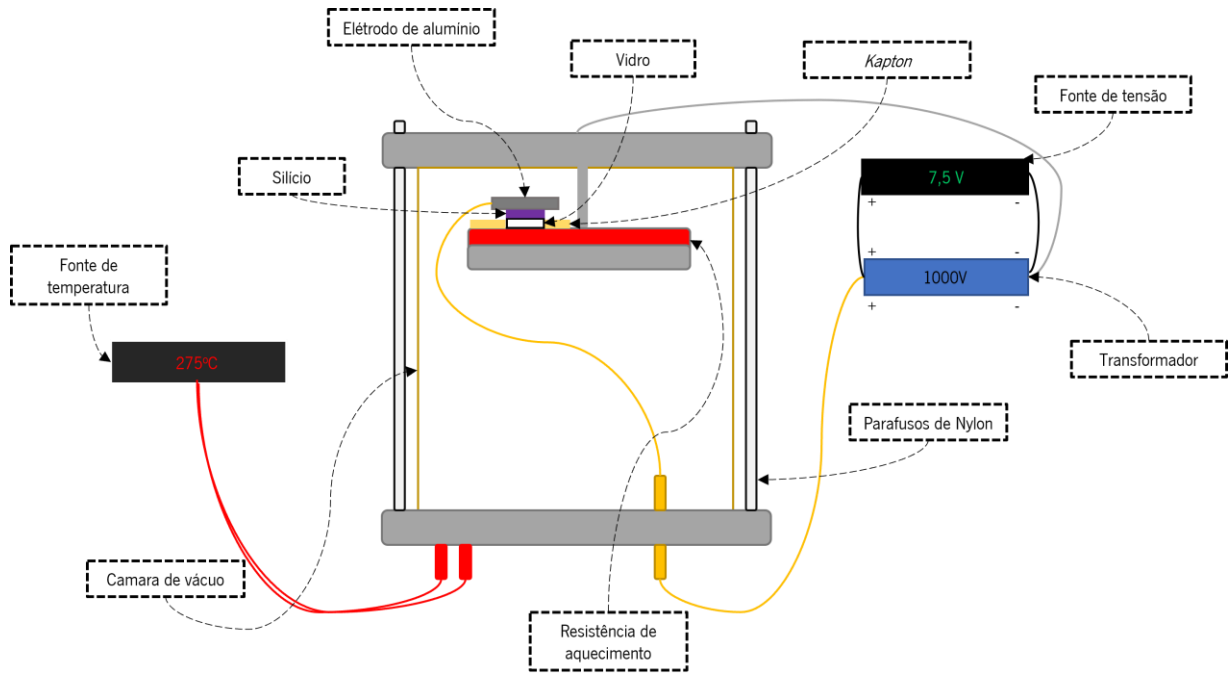


Figura 3.4 – Esquemático de todas as ligações para o processo de *anodic bonding* na câmara de vácuo.

3.2.1 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE *ANODIC BONDING*

Com o objetivo de aperfeiçoar a técnica de ligação dos substratos em ambiente laboratorial e escolher os melhores parâmetros (temperatura e tensão) do *anodic bonding*, realizou-se uma caracterização do processo do processo a diferentes condições.

Para uma tensão de DC de 1000V, foram testadas diferentes temperaturas de ligação, tendo-se começado por 300°C e baixado a partir desse valor, de 25 em 25°C, até ao momento em que o processo deixasse de ser efetuado eficientemente.

Para realizar esta caracterização efetuaram-se os procedimentos de pré-ligação previamente referidos, assim como a montagem do *anodic bonding* à pressão atmosférica. Posteriormente, dá-se início ao processo e visualiza-se o gráfico da corrente para controlar se este tem um pico de corrente inicial, seguido de uma diminuição exponencial até à estabilização da corrente. Caso existam muitas oscilações no gráfico da corrente significa que podem existir zonas, que se encontram com potenciais bem distintos, em contacto ou perto de estabelecer contacto, dando origem a arcos de tensão. Nestas situações, o procedimento é imediatamente interrompido, uma vez que a ligação nunca será bem-sucedida. Por outro lado, se o gráfico de corrente tiver um comportamento como o esperado, sem a ocorrência de picos, aguarda-se pela estabilização da corrente, sendo que nesse momento a ligação dá-se por terminada e

verifica-se a existência de interferências coloridas ou zonas cinzentas-claras, que representam zonas não ligadas.

Terminado o processo, caracteriza-se a ligação recorrendo a imagens obtidas no microscópio *Nikon Eclipse L200N* [78] na interface dos dois substratos e efetuam-se testes de força, para caracterizar a ligação obtida quantitativamente. Desta forma, realiza-se um teste de força com o auxílio de uma carga SHIMADZU de 500 N. Para se conseguir efetuar estes testes, foi necessário a impressão de um suporte 3D em formato de “T”, de forma a possibilitar a colagem dos substratos à base do suporte utilizando Epoxy [79]. Esta montagem dos testes de força encontra-se ilustrada na figura 3.5.

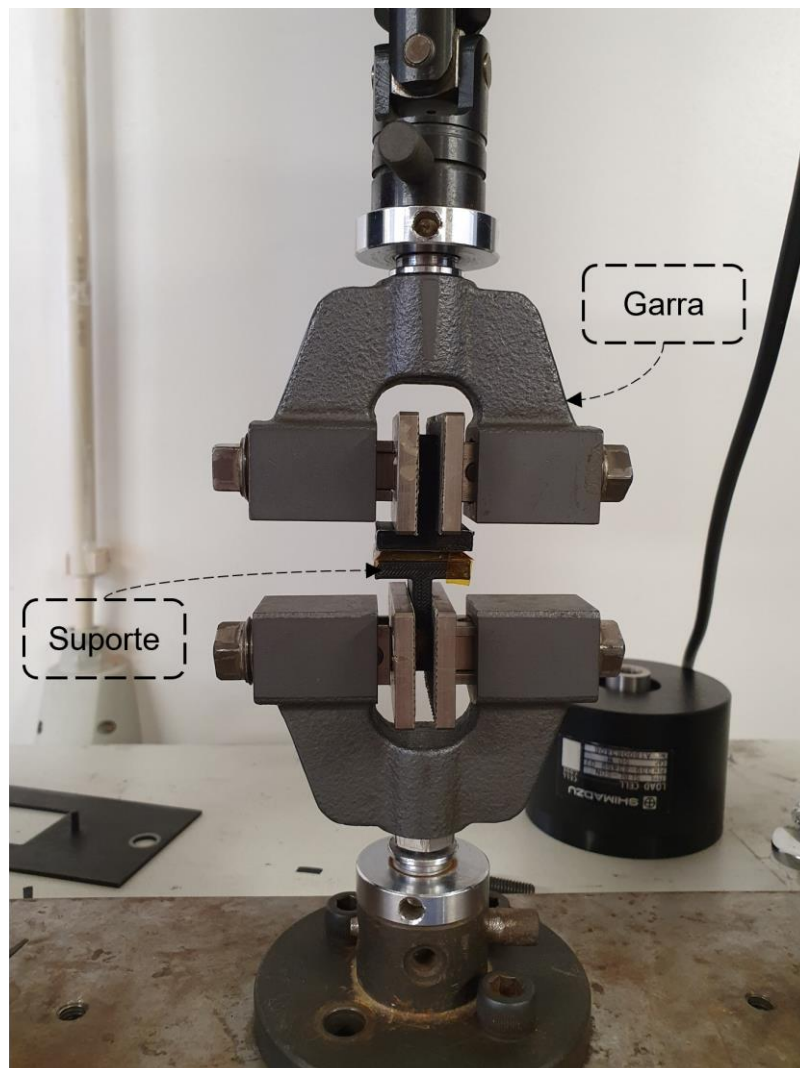


Figura 3.5 - Setup para a realização de testes de força.

Para além dos testes de força, foram ainda analisadas imagens obtidas através de *scanning electron microscope* (SEM). Este é um tipo de microscópio que produz imagens das amostras fazendo o *scanning* da superfície através de um feixe de eletrões, que interage com a superfície da amostra produzindo vários sinais com informação relativamente à topografia e composição da amostra [80]. No caso particular do

anodic bonding, pretende-se avaliar a homogeneidade das imagens SEM, sendo espectável que a interface do vidro e do silício seja difícil de identificar, apesar dos materiais apresentarem cores distintas. Os dois últimos métodos de caracterização referidos implicam a destruição da ligação, não podendo a mesma amostra ser submetida a ambos os métodos. Estes métodos de caracterização da ligação permitem concluir, de forma mais objetiva qual a temperatura que reproduz ligações com melhores características e que se deve utilizar, conseqüentemente, na ligação dos substratos para a célula de vapor.

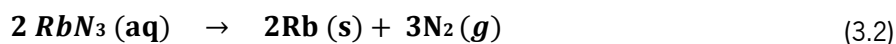
3.3 OBTENÇÃO DO VAPOR DE METAL ALCALINO

O vapor que se pretende obter no interior da célula é o de rubídio, mais precisamente o isótopo de rubídio 87 (^{87}Rb), uma vez que é o metal alcalino que apresenta maior sensibilidade a campo magnéticos cerebrais [3]. No entanto, foi inicialmente utilizado o sal de azida de rubídio 85, devido ao elevado preço e raridade do ^{87}Rb .

3.3.1 REAÇÕES QUÍMICAS PRELIMINARES PARA OBTENÇÃO DA AZIDA DE RUBÍDIO

3.3.1.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DA AZIDA DE RUBÍDIO 85

Para obtenção da solução aquosa da azida de rubídio 85 ($^{85}\text{RbN}_3$), adquiriu-se $^{85}\text{RbN}_3$ na forma de sal. A concentração foi calculada partindo de uma pressão de azoto no interior da célula de 500 mbar, valor utilizado frequentemente na literatura [81]. A reação química de decomposição de RbN_3 em Rb e N_2 encontra-se na equação 3.2.



Considerando uma célula cilíndrica com 1 milímetro de espessura e 0,5 mm de diâmetro, o volume mínimo espectável de obter recorrendo a tecnologias MEMS é calculado a partir da equação 3.3, obtém-se um volume da célula de $0,785 \times 10^{-6} \text{ dm}^3$.

$$V = \pi r^2 \times h \quad (3.3)$$

Considerando é a temperatura à qual o vapor de rubídio se encontra no regime de SERF, isto é a 150°C, e partindo da equação dos gases ideais, equação 3.4, na qual R toma o valor de 83,14462 L.mbar.K⁻¹.mol⁻¹, calcula-se o número de moles de N₂ existentes no interior da célula, tendo-se obtido 1,12 x 10⁻⁸ mol.

$$PV = nRT \quad (3.4)$$

Seguindo a estequiometria da equação 3.2, sabe-se que 3 moles de N₂ correspondem a 2 moles de RbN₃, pelo que se consegue obter a concentração final de RbN₃ na célula, isto é, 0,01 mol/dm³. Assumindo-se que se pretende pipetar uma quantidade equivalente a metade do volume da célula e partindo da equação 3.5, obtém-se uma concentração inicial de 0,02M.

$$C_f \times V_f = C_i \times V_i \quad (3.5)$$

Esta concentração indica-nos que em 1ml de solução, existem 2 x 10⁻⁵ moles de RbN₃. Assim aplicando a fórmula apresentada na equação 3.6 e sabendo que a massa molar do RbN₃ é 128,93 g/mol, obtém-se uma massa de 2,58 mg e a solução aquosa encontra-se ilustrada na figura 3.6.

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.6)$$

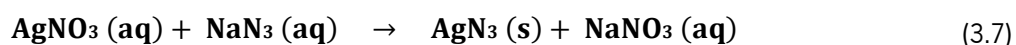


Figura 3.6 - Solução aquosa de azida de rubídio-85.

3.3.1.2 PREPARAÇÃO DA AZIDA DE RUBÍDIO 87 ($^{87}\text{RbN}_3$)

A preparação da azida de rubídio 87 ($^{87}\text{RbN}_3$) é efetuada através de dois processos consecutivos. Inicialmente, obtém-se a azida de prata (AgN_3), que será utilizada como reagente na reação para obtenção de $^{87}\text{RbN}_3$.

O primeiro passo para a preparação da AgN_3 passa por realizar a adição de soluções diluídas de Nitrato de Prata (AgNO_3 (aq)) e azida de sódio (NaN_3 (aq)), de forma a conseguir-se obter um precipitado de AgN_3 e Nitrato de sódio (NaNO_3), como se pode verificar na equação 3.7.



Com o intuito de se obter 0,06 g (60 mg) de AgN_3 , tendo-se em consideração a estequiometria da equação de 1:1 e fazendo uma relação de massas, sabendo que as massas molares dos componentes da reação são:

Tabela 1- Massa Molar dos elementos químicos da reação

Composto químico	Massa Molar (g/mol)
AgNO_3	169,87
NaN_3	65,01
AgN_3	149,89

São necessárias 68 mg de AgNO_3 e 26 mg de NaN_3 para se obter as 60 mg de AgN_3 .

Tendo em conta os seguintes valores da densidade, $\rho (\text{NaNO}_3) = 2,3 \text{ g/cm}^3$ e $\rho (\text{NaN}_3) = 1,9 \text{ g/cm}^3$, é então possível executar-se uma diluição de 68 mg de AgNO_3 em 5 ml de água destilada para uma concentração de NaNO_3 relativamente próxima do valor de 0,1M e de 26mg de NaN_3 em 5ml, de forma a se alcançar a mesma concentração.

Tendo em consideração o rendimento da reação não atinge os 100%, partiu-se de 100 mg de AgNO_3 . Assim, utilizou-se 38 mg de NaN_3 . A massa de AgN_3 teoricamente obtida é de 88mg. As fases de preparação desta reação química encontram-se nas fotos da figura 3.6.

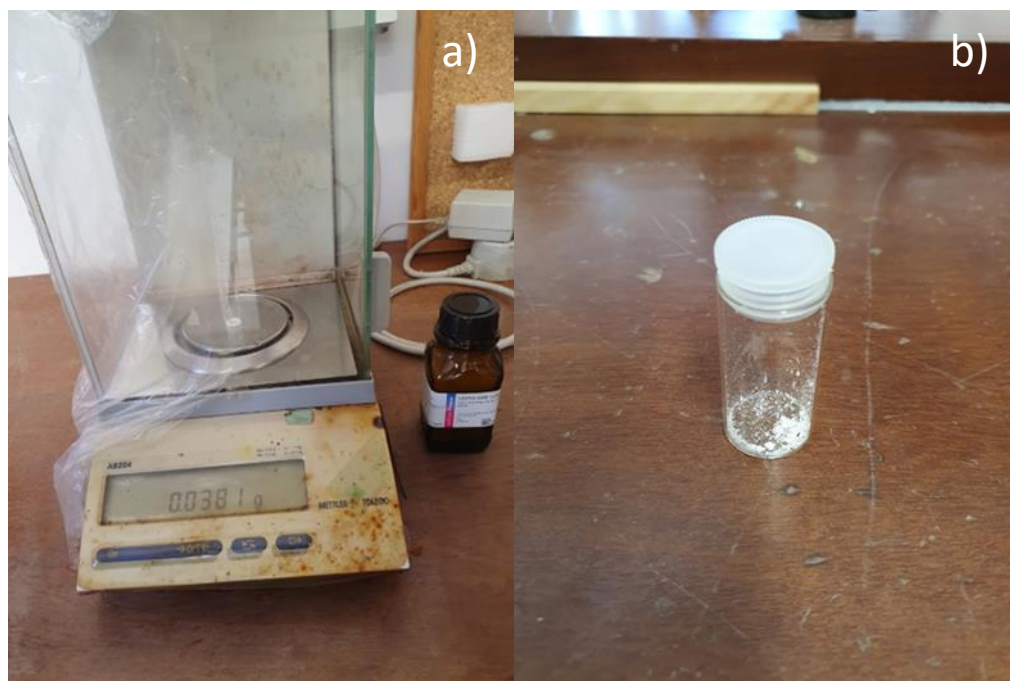


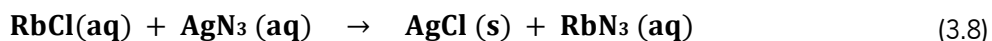
Figura 3.7- Em a) massa de NaN_3 e em b) amostra de AgN_3 resultante da reação.

Depois de obtido o precipitado de AgN_3 foi necessário primeiramente realizar-se uma dissolução do mesmo. Preparou-se ainda uma solução aquosa do cloreto de rubídio (RbCl). Para efetuar esta solução,

é necessário considerar a massa molar e a massa do RbCl, de forma a calcular o número de moles através da equação 3.6, previamente mencionada.

Assim, tendo em conta que $M(\text{RbCl}) = 122,362 \text{ g/mol}$ e considerando 50 mg de RbCl, obtém-se 4×10^{-4} moles.

Como se pode analisar pela equação 3.8, segundo a sua estequiometria da reação química, $n(\text{RbCl}) = n(\text{RbN}_3)$.



Através do número de moles, descobre-se que a concentração molar de 1 ml de volume de RbN_3 é de 0,375 M e tendo em conta que a densidade do RbCl é de 2.8 g/cm^3 , verifica-se que é possível a dissolução de 50 mg de RbCl em 1 ml de solução, encontrando-se este composto na figura 3.7 (a) e a sua pesagem na figura 3.7 (b) .

Por fim, calcula-se a massa de AgN_3 que é necessária para efetuar a reação. Como o número de moles da AgN_3 é igual ao número de moles de RbCl, segundo a estequiometria da reação química, e como a massa molar de AgN_3 de $149,89 \text{ g/mol}$, obtém-se uma massa de AgN_3 de 60 mg.

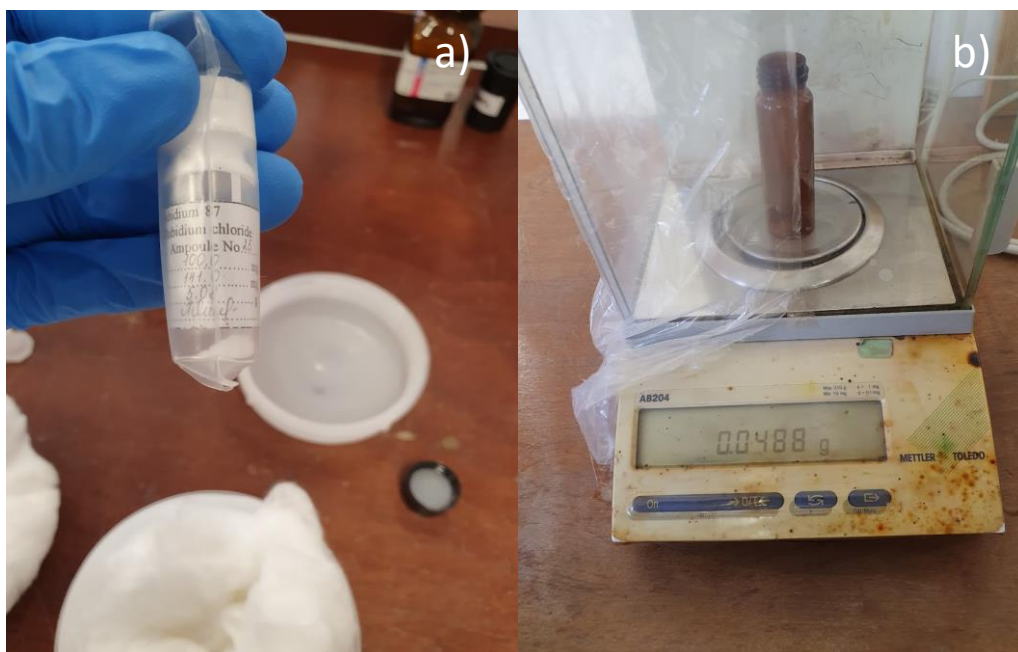


Figura 3.8 - Em a) RbCl, isótopo 87, adquirido na *BuyIsotope* [86] e em b) pesagem da massa de RbCl utilizada na reação.

3.3.2 DECOMPOSIÇÃO DA $^{85}\text{RbN}_3$ EM VAPOR DE RUBÍDIO

Nas secções anteriores foram abordadas as reações químicas para a obtenção de RbN_3 , no entanto o Rb apenas se torna sensível a variações do campo magnético no estado de vapor.

Para realizar esta mudança de estado efetua-se, inicialmente, a pipetação da solução aquosa de RbN_3 para o interior da célula. Como a atmosfera no interior da célula só pode ser constituída por gases neutros e o vapor de rubídio, devido à elevada reatividade deste com o oxigénio, efetua-se uma evaporação a 100°C , para retirar as moléculas de água do interior da célula. A célula é posteriormente selada por *anodic bonding* em vácuo.

Ocorre por fim, a reação química apresentada na equação 3.2, por exposição da célula a radiação ultravioleta (UV). Para tal é utilizada uma lâmpada UV de 254 nm e um montagem tal como o ilustrado na figura 3.8.

Como resultado, obtém-se o vapor de rubídio e de azoto no interior da célula.

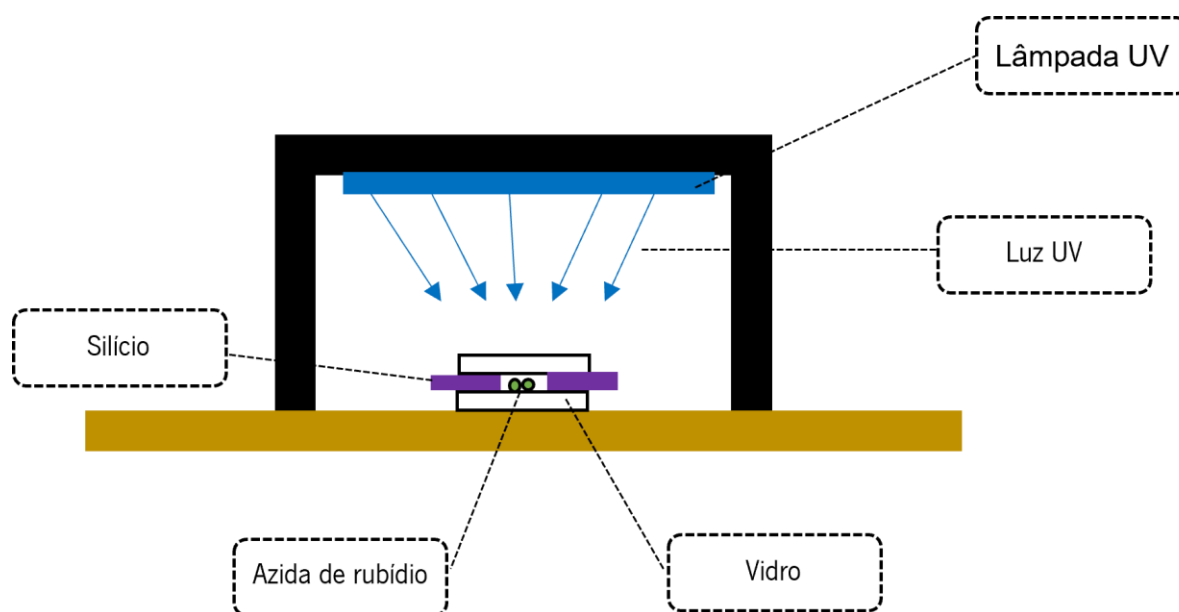


Figura 3.9 - Diagrama da exposição da RbN_3 à radiação UV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no âmbito do processo de microfabricação de células de vapor de metais alcalinos.

4.1 PROCESSO DE *ANODIC BONDING*

Numa fase inicial, o processo de *anodic bonding* foi otimizado, uma vez que os substratos de vidro (borossilicato) e silício separavam-se facilmente. Isto porque ocorria uma formação acentuada de arcos de tensão, já que a lacuna de ar entre os dois elétrodos de alumínio era demasiado baixa provocando a formação de arcos devido à elevada diferença de potencial. Os arcos de tensão impossibilitam uma boa ligação, uma vez que a corrente que atravessa os substratos torna-se bastante inconstante e com diversos picos. Tal como mencionado no capítulo anterior, para a ocorrência do *anodic bonding*, deve existir um pico inicial de corrente seguido de uma diminuição exponencial até à estabilização, algo que não é atingido na presença de arcos de tensão.

Para evitar a formação dos arcos de tensão foi necessário utilizar um isolador, neste caso o kapton. Na figura 4.1 encontra-se o esquemático do *anodic bonding* realizado, com o isolador colocado para evitar a ocorrência de arcos de tensão.

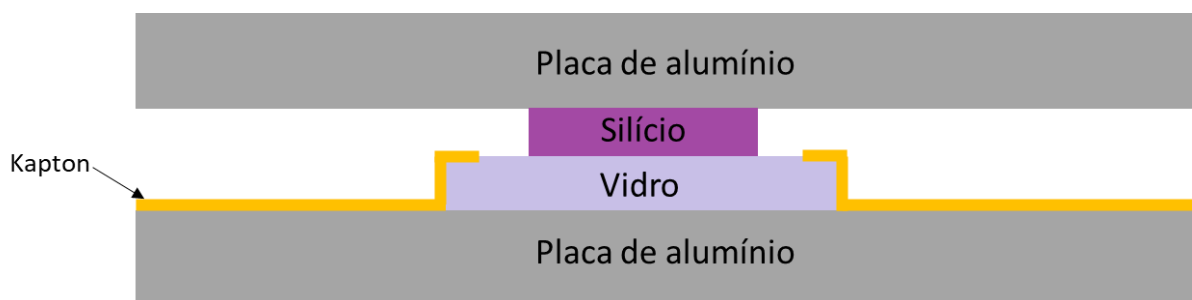


Figura 4.1 - Montagem do setup para *anodic bonding*, utilizando *kapton* como isolador dos arcos de tensão.

Como se pode verificar na figura, o silício deve ter preferencialmente dimensões inferiores em relação ao vidro, de forma a facilitar a colocação da fita de *kapton*, que tem de se encontrar ligeiramente por cima do vidro, para evitar a formação de arcos de tensão, sem comprometer o contacto entre o silício e o vidro. Inicialmente tentou-se utilizar substratos de silício com uma dimensão maior que as de vidro, mas o isolamento era um processo mais demorado e difícil de executar. Além disso, nas diversas tentativas efetuadas, o aparecimento de arcos de tensão, apesar de em menor quantidade, continuava a ser constante. Por esta razão, obtinha-se uma ligação fraca com diversas interferências coloridas, como se pode verificar na figura 4.2, evidenciando a existência de áreas não ligadas entre os materiais.

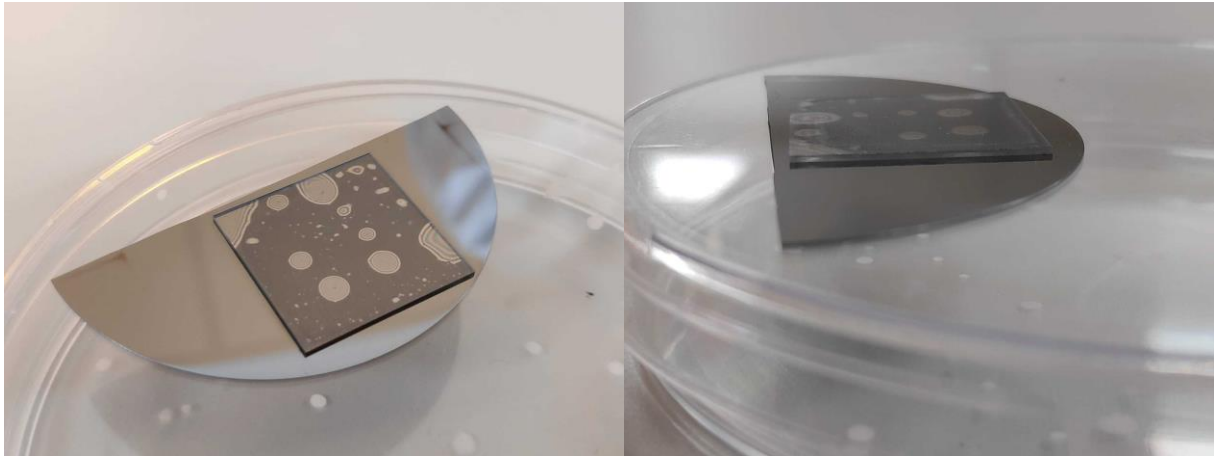


Figura 4.2- -Aparecimento de interferências coloridas e manchas cinzentas, indicativo de uma má ligação entre os materiais.

Após aperfeiçoamento da técnica de *anodic bonding*, através do correto isolamento, com uma temperatura de 300°C e uma tensão fornecida de 1000V, obteve-se um pico de corrente a rondar os 180 mA, tendo estabilizado nos 50 mA, passados 200 segundos. Quando ocorre esta estabilização, pode dar-se por terminado o processo, obtendo-se uma boa ligação entre o silício e o vidro sem a ocorrência de interferências coloridas nem de áreas cinzentas, tal como se pode verificar na figura 4.3. É de salientar, que ambos os elétrodos de alumínio devem encontrar-se a uma temperatura constante e próxima de 300°C, por essa mesma razão o elétrodo de alumínio que se coloca sobre o substrato é pré-aquecido na hotplate, antes de se colocar nessa posição.

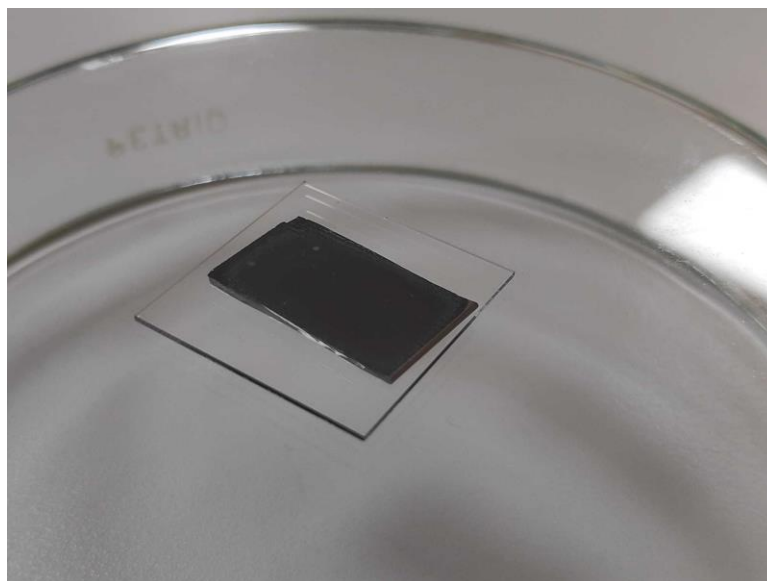


Figura 4.3- Processo de *anodic bonding* bem efetuado, sem manchas na interface vidro-silício.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE *ANODIC BONDING*

Tendo-se efetuado o aperfeiçoamento do setup para o *anodic bonding* à pressão atmosférica sem a ocorrência de picos de tensão, procedeu-se à caracterização do processo a diferentes temperaturas. Como foi referido no capítulo anterior, começou-se por caracterizar o processo à temperatura de 300°C, correspondente à temperatura máxima do equipamento utilizado. Para todos os testes foram utilizadas as mesmas condições e os mesmos materiais, sendo os substratos de vidro e silício submetidos, previamente, a um procedimento de lavagem tal como detalhado no capítulo anterior. Foi fornecida uma tensão de 1000 V, sendo a temperatura ajustada entre 300°C e 225°C.

4.2.1 *ANODIC BONDING A 300°C*

Para uma temperatura de 300°C, foram efetuados 3 processos de *anodic bonding*. A corrente, gerada entre os dois substratos foi monitorizada, uma vez que como foi referido anteriormente, é uma metodologia utilizada para avaliar o comportamento da ligação. Os gráficos de variação da corrente ao longo do tempo encontram-se na figura 4.4.

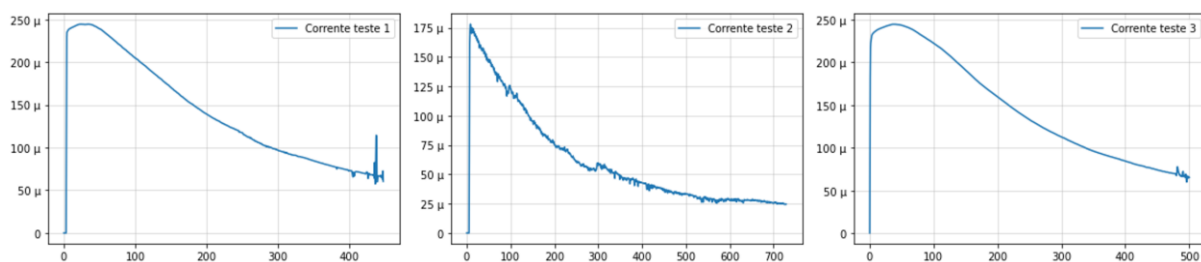


Figura 4.4 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) testes de *anodic bonding* realizados à temperatura de 300°C.

Pela análise dos gráficos é possível averiguar, que os gráficos do teste 1 e o gráfico do teste 3 são os que apresentam um formato mais similar ao esperado teoricamente, uma vez que o gráfico do teste 2 apresenta um ruído constante ao longo de todo o processo, algo que compromete o sucesso da ligação. Além disso, o teste 2 apresenta um pico de corrente inicial de cerca de 180 µA, significativamente menor que os outros dois testes, na ordem dos 250 µA, indiciando uma força de ligação mais fraca no teste 2. É ainda possível verificar que o período do processo variou nos diferentes testes, para os mesmos valores de temperatura e tensão DC, variando entre 450 e 700 s. A finalização do procedimento coincide, com a estabilização da corrente, sendo que um *anodic bonding* com um período mais prolongado, indica uma maior probabilidade de a ligação ocorrer efetivamente [82]. Por outro lado, a existência de picos de

corrente são um indicativo de que a ligação não está a ocorrer nas condições esperadas, devendo-se encerrar o processo. Assim, através da análise dos gráficos conclui-se que a ligação correspondente ao teste 3 é teoricamente a melhor ligação porque apresenta um pico de corrente mais elevado e um período de ligação também mais elevado em relação aos outros testes.

Esta conclusão, é comprovada através da análise das imagens dos substratos ligados - figura 4.5, sendo perceptível uma melhoria da primeira ligação (representada na imagem à esquerda), para a última ligação (representada na imagem à direita). De facto, através de inspeção visual verifica-se a existência de maior número de zonas cinzento-claro ou com interferências coloridas, nas quais a ligação não ocorreu eficazmente. Esta análise está de acordo com os gráficos de variação da corrente da figura 4.4.

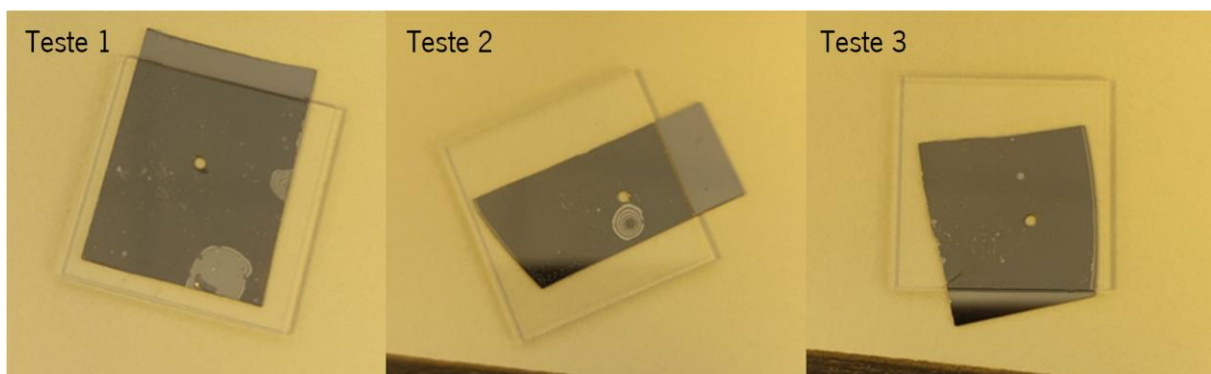


Figura 4.5 – Fotos dos substratos de vidro e silício ligados por *anodic bonding* a 300°C e 1000V.

Os resultados anteriores foram posteriormente confirmados através de imagens microscópicas, nas quais se detetaram uma maior quantidade de resíduos (lixo) ou *cracks* nos primeiros dois testes em relação ao terceiro, tal como se pode constatar na figura 4.6. Esta figura apresenta a interface da ligação para o teste 2 e 3, sendo o resíduo do teste 2 quase 10 vezes superior ao resíduo do teste 3, comprovando assim uma melhor ligação no teste 3. Estes resíduos podem resultar de um mau procedimento de lavagem, sendo maioritariamente evidenciado no teste 2, através da interferência colorida visível no final deste processo.

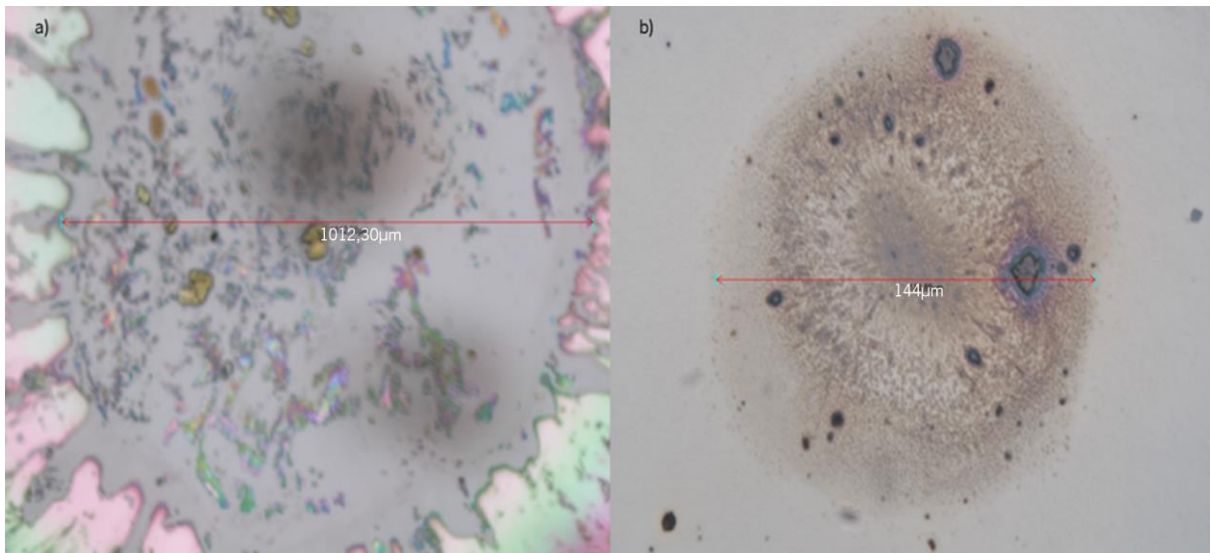


Figura 4.6 - Comparação dos resíduos na interface da ligação após *anodic bonding* a 300°C a) teste 2 e b) teste 3.

No teste de força realizado demonstrou-se que uma carga de 500N não é suficiente para quebrar a ligação formada entre os dois materiais a 300°C.

As imagens SEM permitem analisar a integridade da interface, tendo-se obtido imagens em *cross-sections* da ligação vidro e o silício. Na figura 4.7 é possível visualizar a interface vidro-silício, verificando-se a ausência de lacunas demonstrando a boa qualidade da ligação a 300°C.

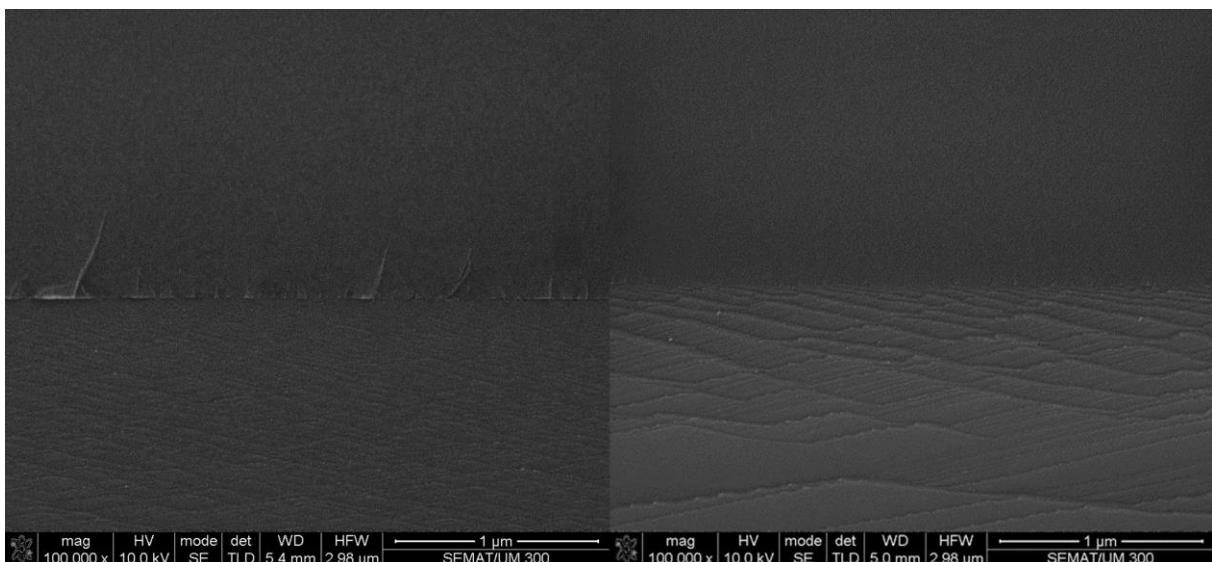


Figura 4.7 - Imagens SEM do processo de *anodic bonding* a 300°C e 1000V.

4.2.2 ANODIC BONDING A 275°C

Através da análise dos gráficos de variação da corrente para um *anodic bonding* a 275°C, é possível averiguar que o pico de corrente gerado entre os dois substratos é bem menor do que nos testes de 300°C. Na figura 4.8 encontram-se os gráficos de variação da corrente em função do tempo para os testes realizados a 275°C, nos quais temos picos a rondar os 130 μA (à exceção do teste 2), que comparando com pico de 250 μA nos testes de 300°C, revela uma diminuição de cerca de quase 50%.

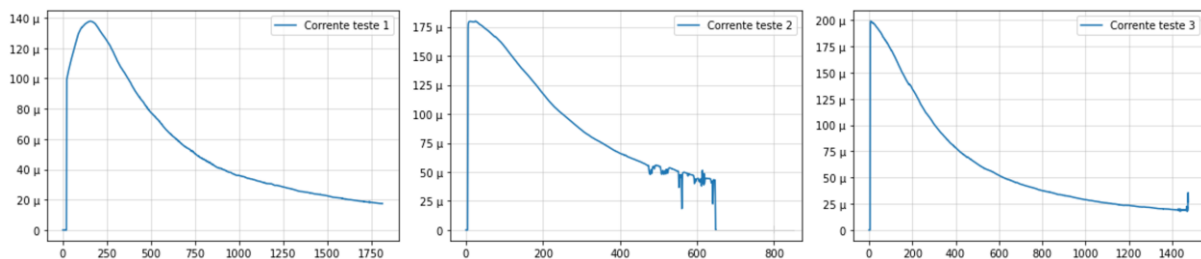


Figura 4.8 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) testes de *anodic bonding* realizados à temperatura de 275°C.

Os picos de corrente menores comparados com os testes realizados à temperatura de 300°C, são compensados por um período de ligação ligeiramente superior em média variando entre os 600 s e os 1800 s, o que está de acordo com o esperado, uma vez que uma passagem de iões mais lenta, implica um processo mais demorado.

Uma ligação com maior fluxo de iões, através de um pico de corrente maior ou de um tempo de ligação mais demorado, indica uma ligação com melhor qualidade. No entanto depois de finalizado o processo, foi possível constatar um maior número de zonas não ligadas nos testes 1 e 2 – figura 4.9, apesar de a ligação aparentar ser mais forte pela análise dos gráficos de variação da corrente com o tempo.

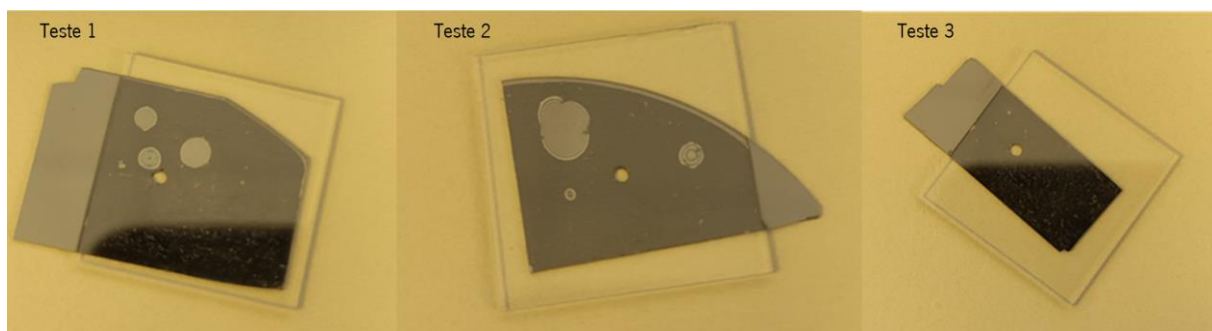


Figura 4.9 - Fotos dos substratos de vidro e silício ligados por *anodic bonding* a 275°C e 1000V.

As zonas não ligadas nos dois primeiros testes, são evidenciadas nas imagens de microscópio da figura 4.10.

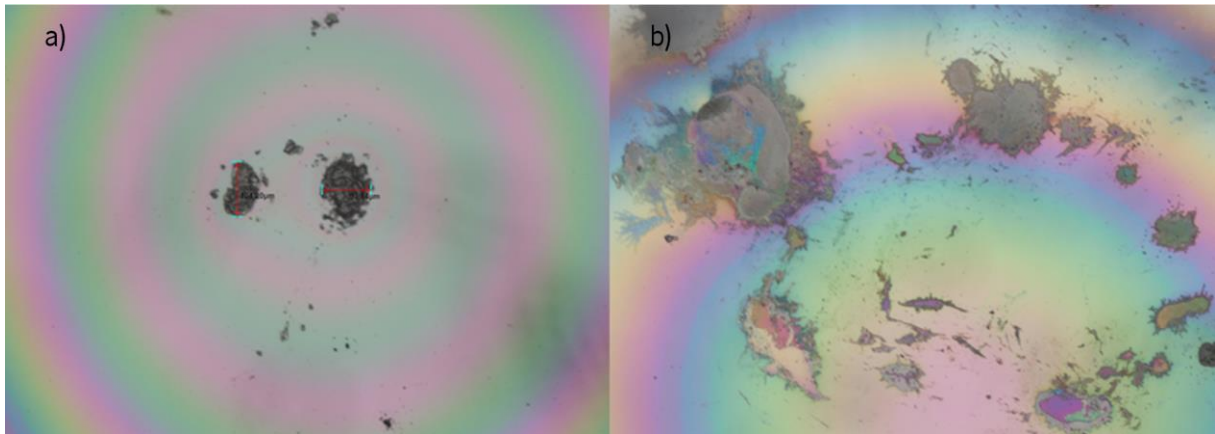


Figura 4.10 - Comparação dos resíduos na interface da ligação após *anodic bonding* a 275°C a) teste 1 e b) teste 2

No teste de força realizado verifica-se que a força de ligação é superior à carga de 500N, uma vez que a ligação não foi quebrada, tal como se pode verificar no gráfico da figura 4.11. Neste gráfico verifica-se a aplicação de uma força até 500N (limite da célula de carga) , sem que exista a rotura, demonstrando uma força de ligação superior à célula de carga.

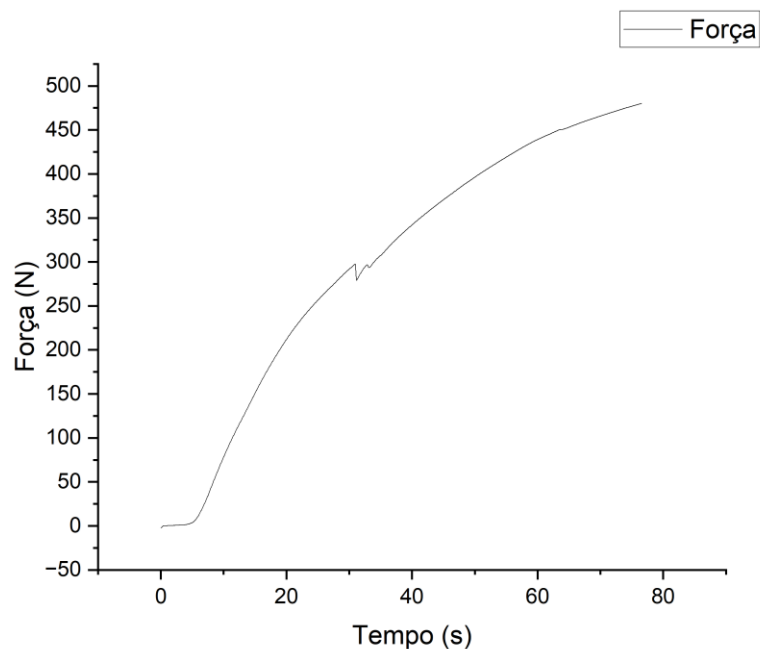


Figura 4.11 - Gráfico da aplicação da força (N) no substrato vidro-silício ligado a 275°C e 1000V.

A interface da ligação analisada através das imagens SEM em *cross-section*, onde a homogeneidade da ligação pode ser facilmente constatada na figura 4.12 (a), no entanto, na figura 4.12 (b) é possível verificar uma pequena fratura. Com os resultados obtidos neste conjunto de testes, admite-se que à temperatura de 275°C é ainda possível efetuar ligações vidro-silício com boa qualidade.

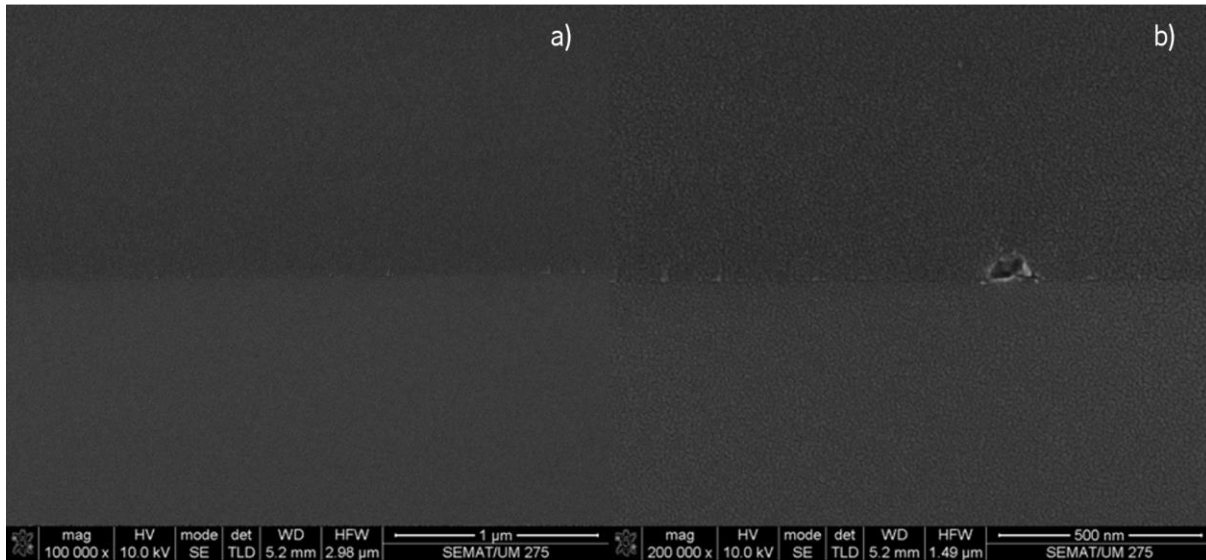


Figura 4.12 - Imagens SEM do processo de *anodic bonding* a 275°C e 1000V.

4.2.3 ANODIC BONDING A 250°C

Tal como ocorreu entre os testes a 300°C e 275°C, também a 250°C se verificou uma descida no valor do pico de corrente inicial e um aumento do tempo de ligação. Esta conclusão pode ser observada nos gráficos da figura 4.13. No entanto, o tempo de ligação foi bem mais significativo que o ocorrido entre 300°C e 275°C, sendo este tempo de ligação quase 3 vezes superior em relação às outras temperaturas, algo que indicia uma dificuldade maior a fazer a ligação. Como se pode visualizar na figura 4.13, foi obtido um pico de corrente de cerca de 100 µA em todos os testes, sendo ligeiramente superior no teste

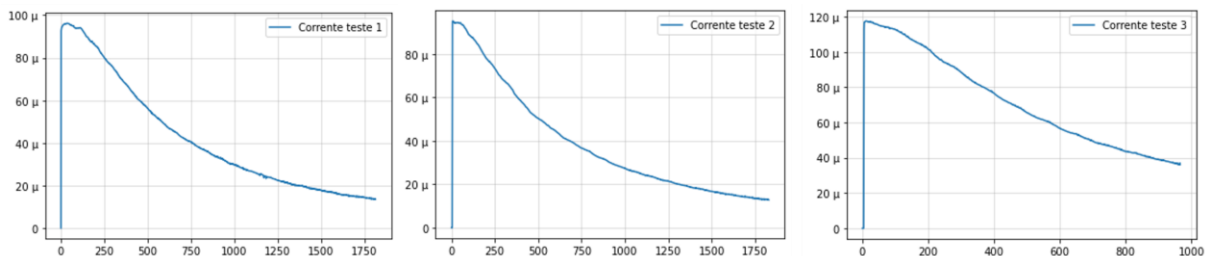


Figura 4.13 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) testes de *anodic bonding* realizados à temperatura de 250°C.

3. O tempo de ligação para o processo a 250°C é, aproximadamente 1800 segundos (30 minutos).

Os gráficos obtidos apresentam todos valores e comportamentos semelhantes, algo que também se verifica nas imagens da figura 4.14, apresentando semelhanças quanto à qualidade de ligação (número de manchas).

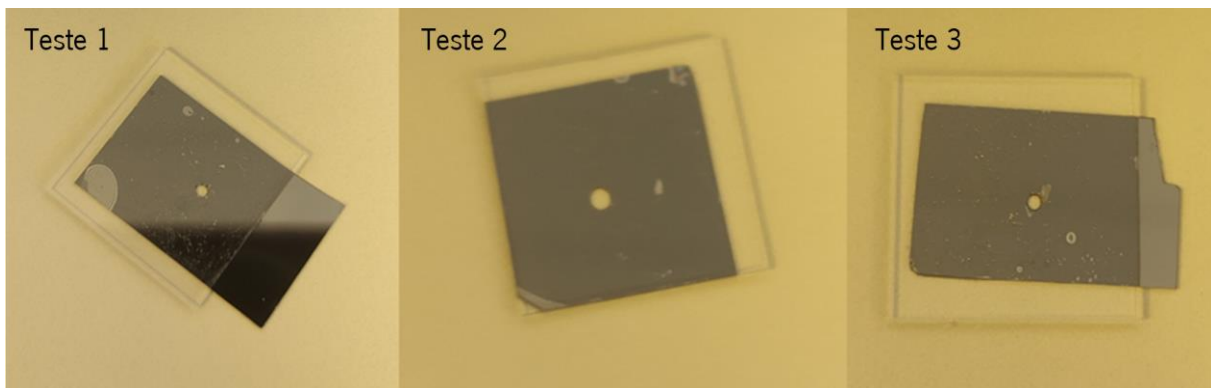


Figura 4.14 - Fotos dos substratos de vidro e silício ligados por *anodic bonding* a 250°C e 1000V.

Nas imagens microscópicas da figura 4.15 é possível visualizar pequenos resíduos que provocaram as interferências coloridas e zonas cinzentas-claras visíveis nas imagens 4.15.

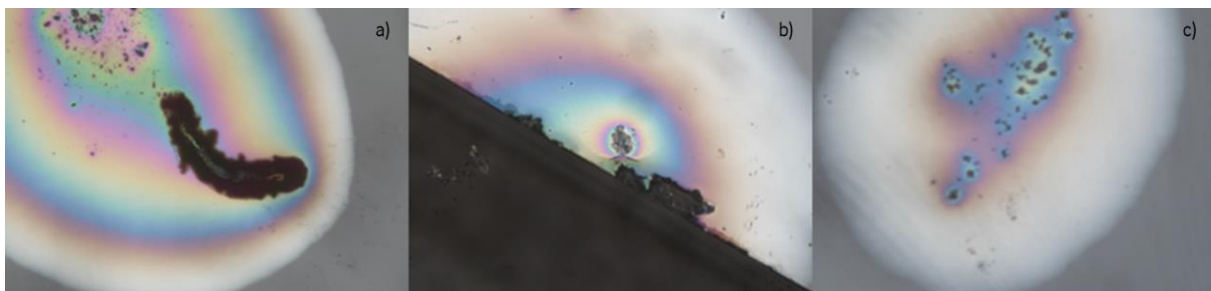


Figura 4.15 - Comparação dos resíduos na interface da ligação após *anodic bonding* a 250°C a) teste 1, b) teste 2 e c) teste 3.

Nos testes de força efetuados com uma célula de carga de 500 N, concluiu-se que a força de ligação decresce com a temperatura do processo de *anodic bonding*, sendo a ligação quebrada a 270 N, provocando a destruição do substrato como se pode verificar na figura 4.16



Figura 4.16 - Rotura da ligação vidro-silício efetuada a 250°C para uma força de 270N.

A diminuição da qualidade da ligação com a temperatura foi também constatada nas imagens SEM, sendo perceptível uma maior heterogeneidade entre o substrato do vidro e do silício na interface, em relação às temperaturas previamente estudadas, como se pode visualizar na figura 4.17.

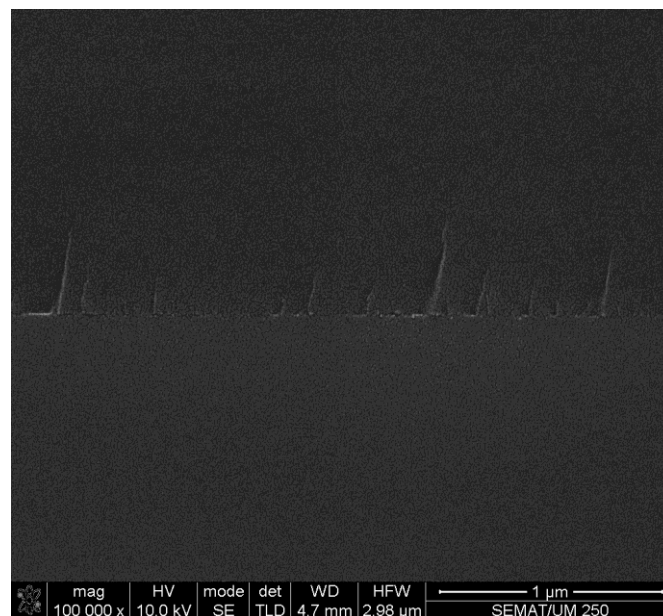


Figura 4.17 - Imagem SEM do processo de *anodic bonding* a 250°C e 1000V.

4.2.4 ANODIC BONDING A 225°C

Os gráficos adquiridos no processo a 225°C, demonstraram um pico de corrente significativamente inferior, a rondar os 50 μA , algo que já denota uma maior dificuldade na ligação. Além disso, é visualizada, principalmente nos dois primeiros testes uma corrente parasita. É também possível, observar que o tempo de ligação continua a aumentar significativamente com a diminuição da temperatura, sendo que para 275°C já são necessários 2700 s (45 minutos), para ocorrer a estabilização da corrente, como se pode verificar na figura 4.18.

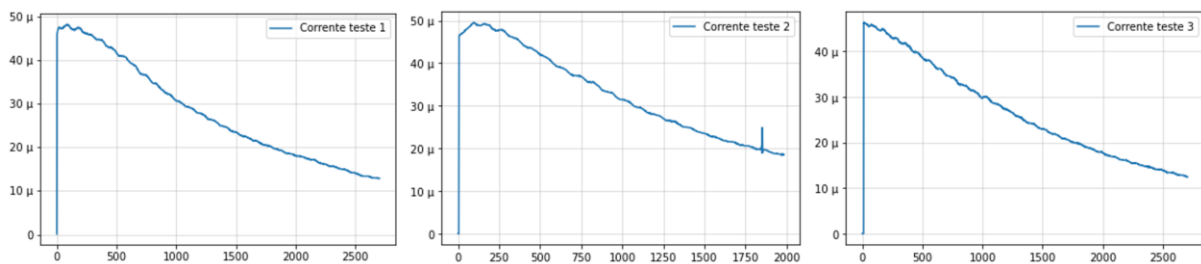


Figura 4.18 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) testes de *anodic bonding* realizados à temperatura de 225°C.

Estes gráficos com a corrente parasita e o pico baixo de corrente, indiciavam uma ligação com uma qualidade e força inferior, algo que se veio a verificar no final do *anodic bonding*. À temperatura de 225°C verificou-se um maior número de zonas não ligadas bem, principalmente regiões a cinzento-claro, indicativo de má ligação, como se pode verificar na figura 4.19.

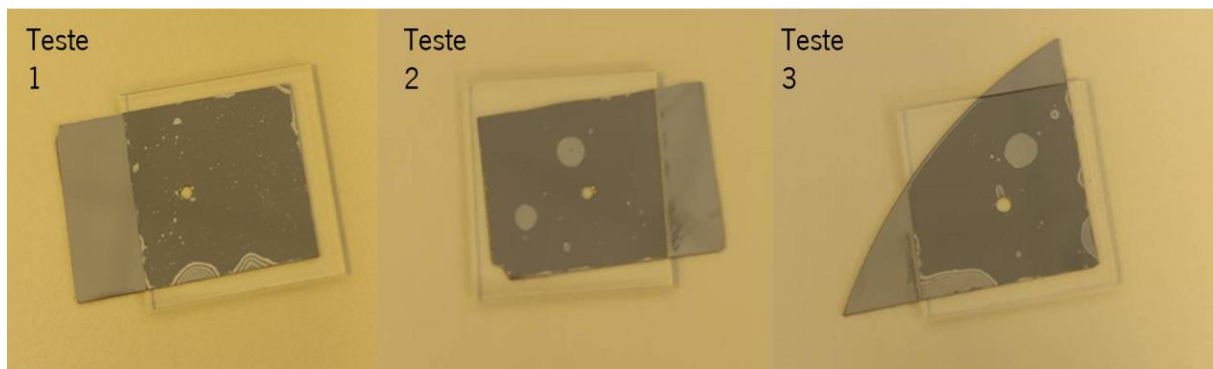


Figura 4.19 - Fotos dos substratos de vidro e silício ligados por *anodic bonding* a 225°C e 1000V.

Através das imagens microscópicas, é possível confirmar o aumento de zonas não ligadas, tal como é possível concluir na figura 4.20. Em todos os testes efetuados a diferentes temperaturas, não se verificou uma maior dificuldade de ligação nas zonas adjacentes à cavidade realizada no substrato de silício, inclusive nos testes efetuados a 225°C. No entanto, com a diminuição da temperatura do processo de

anodic bonding a cavidade começa a ser um entrave à boa ligação entre os substratos, como se pode verificar na figura 4.20 c), na qual já se verifica uma zona não ligada junto à cavidade.

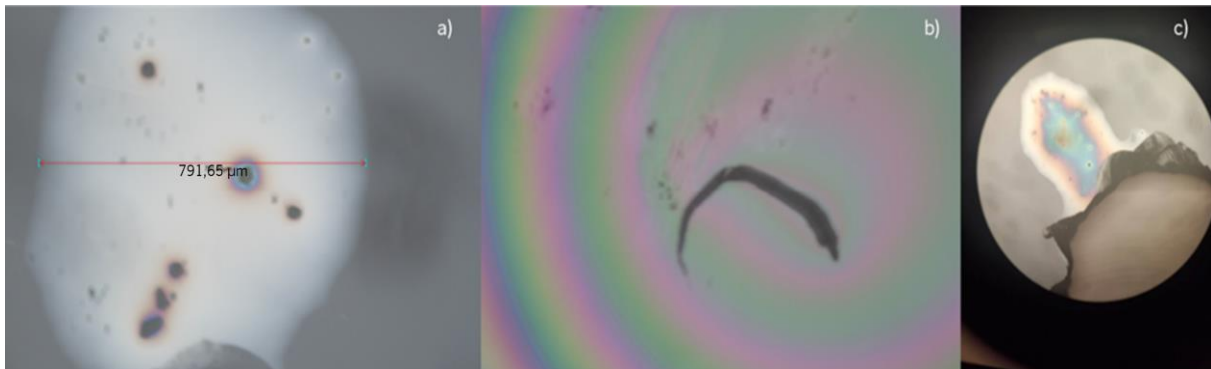


Figura 4.20 - Comparação dos resíduos na interface da ligação após *anodic bonding* a 225°C a) teste 1, b) teste 2 e c) teste 3

Através do teste de força, confirma-se os efeitos negativos do decréscimo da temperatura no processo de ligação, uma vez que para o processo de 225°C ocorreu uma descida acentuada da força de ligação vidro-silício para 200 N, como se pode verificar no gráfico ilustrado na figura 4.21.

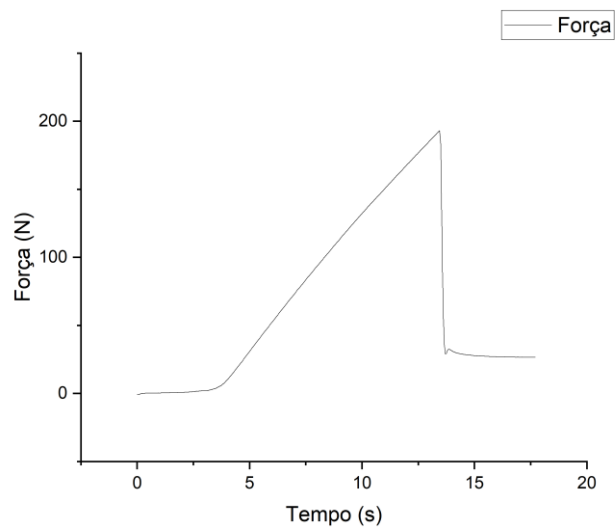


Figura 4.21 - Gráfico da aplicação da força (N) no substrato vidro-silício ligado a 225°C e 1000V.

Ao contrário do expectável, nas imagens SEM obtidas é possível visualizar-se uma interface homogénea entre os substratos de silício e do vidro, como se verifica na figura 4.22

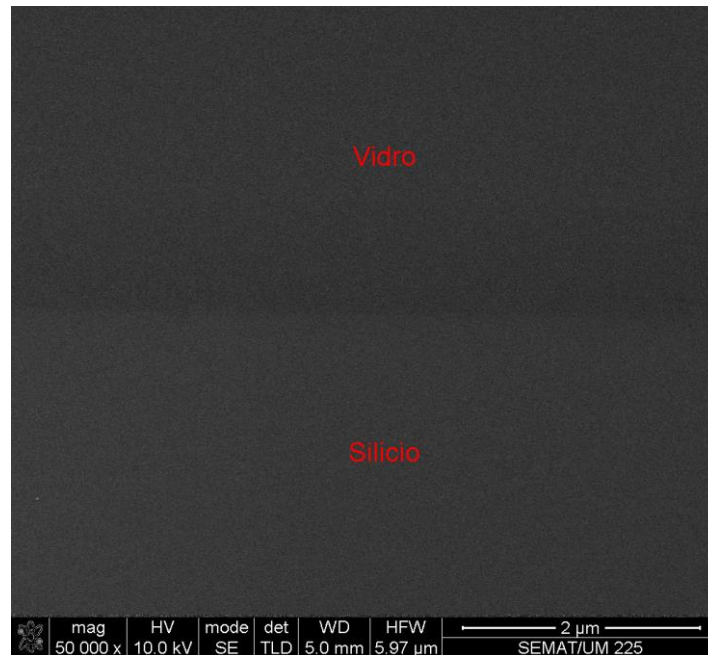


Figura 4.22 - Imagem SEM do processo de *anodic bonding* a 225°C e 1000V.

Tendo em conta os efeitos resultantes da diminuição da temperatura no processo de *anodic bonding* como a diminuição da força de ligação, o aumento do número de zonas não ligadas e o aumento do tamanho das zonas não ligadas, pode-se concluir que a temperatura de 225°C não reproduz uma boa ligação entre o vidro e o silício.

4.2.5 ANÁLISE COMPARATIVA DAS DIFERENTES TEMPERATURAS

Devido aos resultados menos satisfatórios à temperatura de 225°C, resolveu-se dar por terminada a caracterização do *anodic bonding*, encontrando-se na tabela 2 uma análise comparativa das diferentes temperaturas e a forma como esta altera diferentes fatores. Conseguindo-se visualizar uma diminuição do pico médio da corrente, assim como da força de ligação, no entanto é sempre possível verificar através das imagens SEM uma interface homogénea, permitindo concluir que a todas estas temperaturas é possível realizar a ligação.

Tabela 2 - Análise comparativa das diferentes temperaturas de caracterização do anodic Bonding

Temperatura (°C)	Pico médio de corrente (μA)	Força da ligação (N)	Estado da Interface
300	225	NA	Homogénea
275	171,67	>500	Homogénea
250	103	270	Homogénea
225	48	200	Homogénea

4.3 CÉLULA DE VAPOR MICROMAQUINADA COM VAPOR DE RUBÍDIO

4.3.1 RESULTADOS APÓS MICROPIPETAÇÃO DA AZIDA DE RUBÍDIO

Para a obtenção da célula de vapor de rubídio foram utilizados os parâmetros que reproduziram maior pico de corrente e maior força de ligação no processo de *anodic bonding*, ou seja, 1000 V e 300°C. A primeira ligação entre o substrato de silício e o de vidro realiza-se na *hotplate*, tendo-se utilizado os procedimentos previamente referidos para a caracterização do *anodic bonding*. Durante o processo verifica-se a evolução da corrente que atravessa os substratos, tendo-se obtido o gráfico que se encontra na figura 4.23.

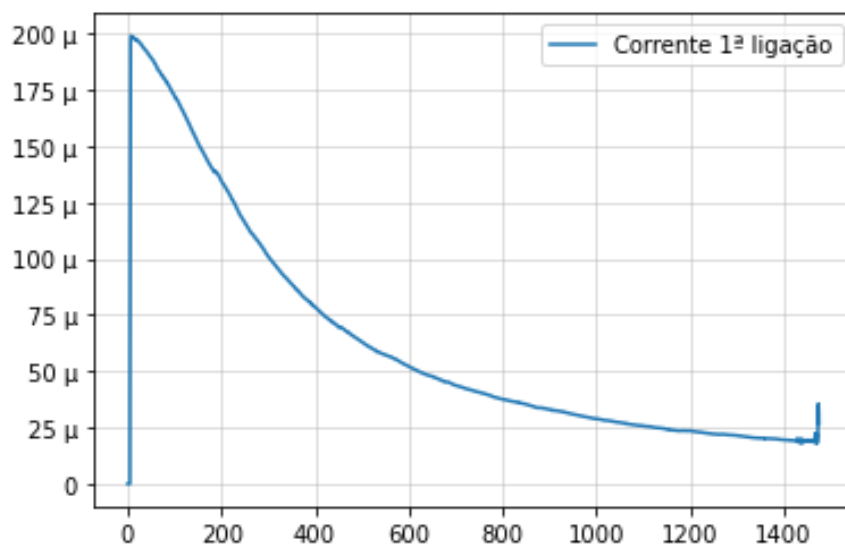


Figura 4.23 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) para o primeiro *anodic bonding* da célula de vapor realizado à temperatura de 300°C e com uma tensão DC de 1000V.

Como é possível verificar no gráfico, a estabilização da corrente ocorre após decorridos 1500 segundos, tendo-se dado aí por finalizada a ligação. Depois de finalizada a ligação, procede-se à micropipetagem da solução aquosa de RbN_3 (isótopo 85) na cavidade do silício. A solução foi preparada de acordo com os procedimentos descritos no capítulo 3.3.1.1. Desta forma, através de uma micropipeta, cuja sensibilidade se encontra na ordem dos 0,1 μL e tendo o conhecimento que a concentração da solução aquosa da RbN_3 é de 0,02M, realiza-se a micropipetagem de um volume correspondente a metade do volume da célula.

No interior da célula, quando esta se encontra selada, é de extrema importância que só exista um gás neutro e o vapor de Rb, uma vez que o Rb em estado de vapor é muito reativo com gases da atmosfera como o oxigénio. Por esta razão, é necessário, efetuar-se uma evaporação da solução aquosa da RbN_3 , numa fase prévia à selagem da célula. Este processo permite eliminar as moléculas de oxigénio, que se encontram presentes na água da solução aquosa, tal como se pode observar na figura 4.24 (a), na qual se verifica a colocação da solução aquosa nas cavidades com diâmetro de 1 e 2 mm. Após a evaporação fica apenas a RbN_3 em forma de sal no interior da cavidade, como é possível verificar na figura 4.24 (b)

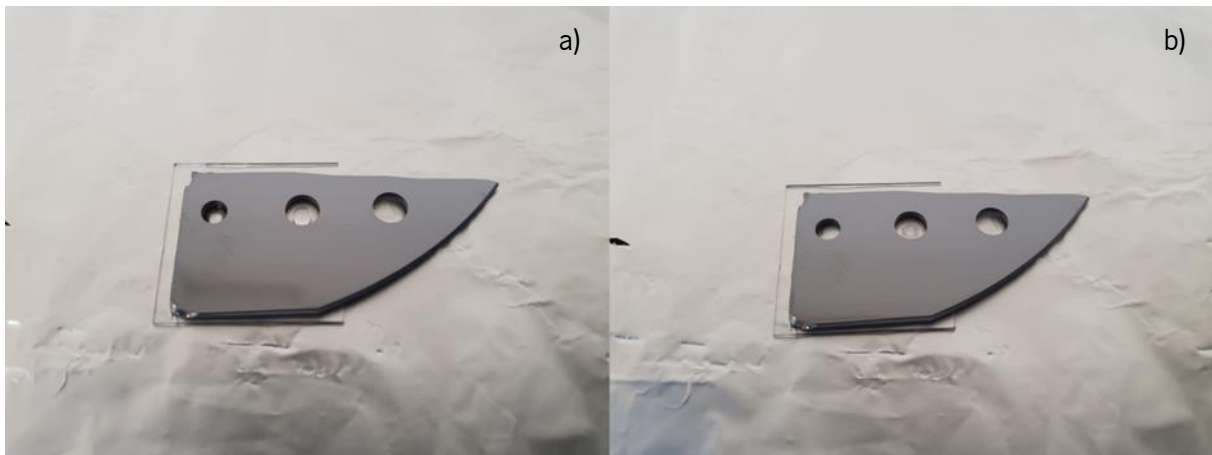


Figura 4.24 - Cavidade de silício com RbN3 a) em solução aquosa, antes do processo de evaporação e b) em forma de sal, após processo de evaporação.

4.3.2 RESULTADOS APÓS SELAGEM E EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Tal como referido anteriormente, a selagem da célula foi efetuada no interior duma câmara em vácuo, de forma a não existir gases da atmosfera terrestre no interior da célula depois da selagem. Assim, realizou-se a selagem da célula a 275°C, uma vez que esta corresponde à temperatura máxima atingida pela câmara. Além disso, a caracterização do *anodic bonding* demonstrou resultados bastante satisfatórios para estes valores de temperatura. Após concluídos os procedimentos da montagem em vácuo enumerados no capítulo 3, realizou-se a selagem da célula. Através da análise do gráfico de variação da corrente no processo de *anodic bonding*, representado na figura 4.25, é possível verificar

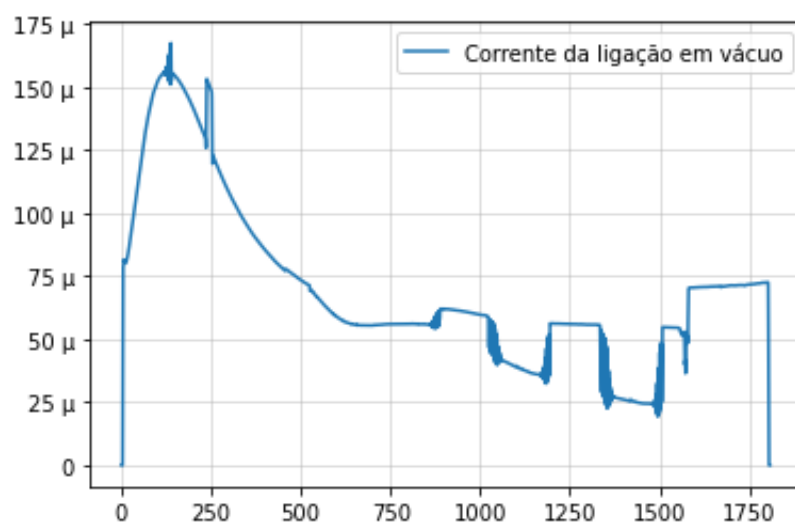


Figura 4.25 - Variação da corrente (A) em função do tempo de ligação (s) para o segundo anodic bonding da célula de vapor realizado em vácuo à temperatura de 275°C e com uma tensão DC de 1000V.

que a ligação dentro da câmara de vácuo, apresenta muitas interferências, uma vez que a câmara tem diversos componentes metálicos que dificultam a ligação.

A qualidade da ligação após o segundo *anodic bonding*, apesar do gráfico de variação da corrente ser bastante irregular, apresenta qualidade semelhante ao primeiro *anodic bonding* como se pode constatar na figura 4.26. A quantidade de zonas não ligadas é quase inexistente, principalmente ao redor das cavidades, não afetando o comportamento da célula.



Figura 4.26 - Células de vapor após realização do segundo anodic bonding em vácuo.

O último passo para obtenção de vapor de Rb é a decomposição da RbN_3 induzida através da exposição a célula encapsulada a radiação UV. Como resultado, o Rb metálico e o N_2 são obtidos no interior da célula. A radiação UV é fornecida à célula através de uma lâmpada de 254 nm.

Devido à grande capacidade de absorção de radiação UV, pelo vidro é necessário um tempo de exposição da célula bastante prolongado. Através da inspeção visual, foram necessárias 2 semanas de exposição para ser possível observar algum vapor de Rb no interior da célula sem nunca, no entanto, ser possível a total conversão da RbN_3 em vapor, como é possível verificar-se na figura 4.27, onde se observa duas células de vapor com uma espessura de 2 mm, correspondente à soma do 1mm de espessura do silício com os 500 μm de cada substrato de vidro e duas cavidades com 1 e 2 mm de diâmetro.

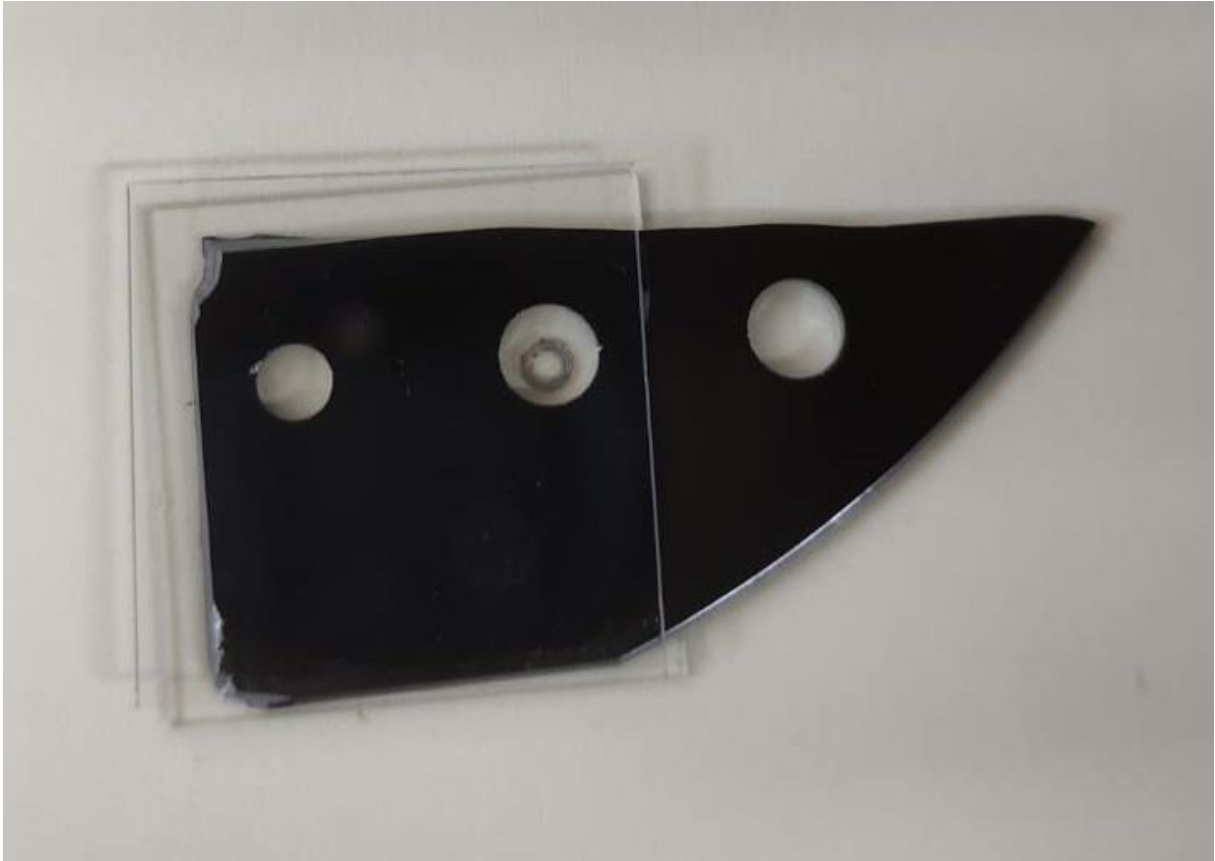


Figura 4.27 - Células de vapor de rubídio micromaquinada para uso em OPMs.

5 CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Neste último capítulo são apresentadas as principais conclusões resultantes do trabalho realizado no âmbito desta dissertação, assim como uma proposta de trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÕES

O trabalho realizado na presente dissertação de mestrado focou-se essencialmente na otimização do processo de *anodic bonding* para construção de uma célula de vapor. Foi, inicialmente, estudado e montado um setup para realização do processo de *anodic bonding* que permite a ligação dos substratos de vidro e silício. A técnica *anodic bonding* foi caracterizada a diferentes temperaturas (de 225°C a 300°C) para o mesmo valor de tensão DC (1000 V), denotando-se que com o decréscimo da temperatura existe uma diminuição do pico de corrente que atravessava os substratos, sendo indicativo de pior *anodic bonding*. Verifica-se também um aumento de zonas não ligadas, principalmente zonas de manchas cinzentas, sendo a área não ligada consideravelmente maior e uma diminuição da força de ligação. No entanto, através análise de imagens SEM, concluiu-se que o *anodic bonding*, consegue ser efetuado mesmo a 225°C, sendo a integridade da interface homogénea.

Foi também desenvolvida uma segunda montagem para realização do *anodic bonding*, em vácuo, uma vez que a célula de vapor não pode conter oxigénio, extremamente reativo com o vapor de Rb).

Devido à aplicação de tensão elevada na câmara de vácuo, maioritariamente metálica, foi necessário aperfeiçoar o isolamento para evitar arcos de tensão durante o processo de ligação. Apesar de o gráfico de variação de corrente no processo *anodic bonding* em vácuo apresentar bastantes interferências, foi possível concretizar a ligação vidro-silício com sucesso. As interferências devem-se à elevada área metálica da câmara de vácuo.

O vapor de Rb, sensível a variação de campos magnéticos cerebrais através de bombeamento ótico, é o elemento essencial da célula de vapor. Para tal, foi adquirido este isótopo em forma de cloreto de rubídio ($^{87}\text{RbCl}$), sendo necessário um conjunto de reações químicas para obtenção de azida de rubídio ($^{87}\text{RbN}_3$), componente que na sua forma aquosa facilita o processo de pipetação no interior na célula micromaquinada. Foi assim realizada uma reação química intermédia para obtenção de azida de prata (AgN_3), que reage finalmente com o RbCl e gera como produtos de reação cloreto de prata (AgCl , em forma de precipitado) e RbN_3 .

Para obtenção do vapor de Rb no interior dos primeiros protótipos da célula de vapor, foi adquirido o isótopo $^{85}\text{RbN}_3$, de maior disponibilidade e menor custo. Foi necessário obter uma solução aquosa deste composto, com base na concentração pretendida para uma determinada pressão de vapor de azoto (N_2).

As concentrações foram calculadas de acordo com a estequiometria da reação química de decomposição de $^{85}\text{RbN}_3$ em Rb e N_2 .

Após primeiro *anodic bonding*, procedeu-se à pipetagem da quantidade desejada de solução aquosa de $^{85}\text{RbN}_3$ no interior da cavidade, foi efetuada a evaporação da mesma e realizada a selagem da célula através do segundo *anodic bonding* em vácuo. Por último, expôs-se a célula a radiação UV, para obtenção do vapor de ^{85}Rb no interior da célula. O presente trabalho apresenta assim um protótipo final de uma célula de vapor de Rb micromaquinada para uso em OPMs.

5.2 TRABALHO FUTURO

A obtenção de uma célula de vapor de rubídio micromaquinada para integração em OPMs foi o principal objetivo desta dissertação de mestrado, sendo alcançado com sucesso. No entanto, a célula desenvolvida encontra-se ainda num estado muito preliminar, sendo necessário melhorias significativas para obtenção de um OPM funcional, e futura, substituição de um exame MEG convencional. Numa fase preliminar, é necessário a substituição do isótopo ^{85}Rb pelo isótopo ^{87}Rb , visto ser o que apresenta melhor sensibilidade ao campo magnético.

Porém, o processo de decomposição de RbN_3 envolve tempos de exposição elevados (8 a 100h), reduzindo a viabilidade de produção em massa. Isto deve-se primariamente à reduzida transmitância do vidro a comprimentos de onda da região UV, nomeadamente a 254nm, utilizado para efetuar a decomposição da RbN_3 . A reduzida transmitância pressupõe a decomposição de uma percentagem reduzida de RbN_3 , existindo, desta forma, algumas impurezas dentro da célula que afetam o seu desempenho [83]. O processo de *anodic bonding* entre o vidro e de silício requer temperaturas e tensões elétricas elevadas, tornando-se um processo complexo. Adicionalmente, o vidro é um mau condutor térmico. Devido à necessidade de aquecer os vapores de metal alcalino dentro da célula, de modo a atingir-se um regime de maior sensibilidade, a passagem de temperatura através das paredes de vidro é lenta e pouco eficiente, podendo ser necessária a aplicação de uma temperatura superior no exterior da célula para aceleração do processo. Isto apresenta como desvantagem o aumento do consumo do dispositivo e a ainda a formação de correntes elétricas parasitas que afetam o funcionamento do magnetómetro. Um dos métodos existentes para combater o curto período de vida da célula é a deposição de óxido de alumínio nas paredes da célula, pois este trata-se de um composto que impede a reação do vidro com o vapor de rubídio, e é transparente, não afetando assim a transmissibilidade da célula [84].

Outro método que poderá ser utilizado para combater estas desvantagens é a utilização de safira no lugar de vidro na microfabricação das células. A safira é composta por óxido de alumínio, transparente à luz UV e infravermelha. O seu método de ligação com o silício não requer tensões elevadas e, para além disso, a safira não absorve tanta quantidade de radiação UV como o vidro, diminuindo o tempo de exposição da célula para obtenção do vapor de Rb e melhorando a taxa de conversão. No entanto, o método de ligação entre o silício e a safira é ainda bastante desconhecido e, habitualmente, não origina ligações tão fortes como as efetuadas através da técnica de *anodic bonding*.

Tendo em conta o que foi mencionado anteriormente, torna-se necessário fazer uma análise comparativa das células de vapor fabricadas em vidro e safira, de forma a verificar-se qual dos dois tipos de células apresenta maior sensibilidade para a utilização em OPMs.

Paralelamente, é também imprescindível realizar uma caracterização da célula e dos restantes componentes do OPM em conjunto, num ambiente que simule o campo magnético produzido pelo cérebro humano. Esta caracterização deve ser efetuada num setup ótico magnético capaz de reproduzir campos magnéticos do cérebro e de eliminar a interferência do campo magnético terrestre e de outros campos magnéticos externos.

Finalmente, depois de otimizada a sensibilidade da célula de vapor de Rb, é necessário a produção de vários OPMs, para incorporar numa touca cerebral, que possibilite a leitura dos sinais neuromagnéticos e permita combater as desvantagens do sistema MEG convencional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Guyton and Hall Textbook of Medical Physiology, (n.d.). <http://avaxho.me/blogs/ChrisRedfield>.
- [2] Vishal K. Shah and Ronald T. Wakai, A Compact, High Performance Atomic Magnetometer for Biomedical Applications, (2014).
- [3] H.M. Pereira, Magnetómetros atômicos baseados em células de vapor para medição de campos magnéticos cerebrais, Braga, 2020.
- [4] S.J. Richerson, M. Ingram, D. Perry, M.M. Stecker, Classification of the extracellular fields produced by activated neural structures, *Biomed. Eng. Online.* 4 (2005) 1–23. <https://doi.org/10.1186/1475-925X-4-53/FIGURES/15>.
- [5] J. Clarke, A.I. (Alex I.. Braginski, *The SQUID handbook*, (2003). <https://www.wiley.com/en-us/The+SQUID+Handbook%3A+Fundamentals+and+Technology+of+SQUIDs+and+SQUID+Systems%2C+Volume+I-p-9783527604586>.
- [6] R. Körber, J.H. Storm, H. Seton, J.P. Makela, R. Paetau, L. Parkkonen, C. Pfeiffer, B. Riaz, J.F. Schneiderman, H. Dong, S.M. Hwang, L. You, B. Inglis, J. Clarke, M.A. Espy, R.J. Ilmoniemi, P.E. Magnelind, A.N. Matlashov, J.O. Nieminen, P.L. Volegov, K.C.J. Zevenhoven, N. Höfner, M. Burghoff, K. Enpuku, S.Y. Yang, J.J. Chieh, J. Knuutila, P. Laine, J. Nenonen, SQUIDs in biomagnetism: A roadmap towards improved healthcare, *Supercond. Sci. Technol.* 29 (2016) 113001. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/11/113001>.
- [7] J.F. Schneiderman, On-scalp MEG with High- SQUIDs, *Flex. High Perform. Magn. F. Sensors.* (2022) 143–160. https://doi.org/10.1007/978-3-031-05363-4_8.
- [8] C.D. Shelly, E.A. Matrozova, V.T. Petrashov, Resolving thermoelectric “paradox” in superconductors, *Sci. Adv.* 2 (2016). <https://doi.org/10.1126/SCIADV.1501250>.
- [9] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, V. Jacques, Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond, *Reports Prog. Phys. Rep. Prog. Phys.* 77 (2014) 26. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/5/056503>.
- [10] D. López-Sanz, N. Serrano, F. Maestú, The role of magnetoencephalography in the early stages of Alzheimer’s disease, *Front. Neurosci.* 12 (2018) 572. <https://doi.org/10.3389/FNINS.2018.00572/BIBTEX>.
- [11] 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>.
- [12] J. Dupont-Roc, S. Haroche, C. Cohen-Tannoudji, Detection of very weak magnetic fields

- (10–9gauss) by ^{87}Rb zero-field level crossing resonances, *Phys. Lett. A.* 28 (1969) 638–639. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(69\)90480-0](https://doi.org/10.1016/0375-9601(69)90480-0).
- [13] W. Happer, H. Tang, *Spin-Exchange Shift and Narrowing of Magnetic Resonance Lines in Optically Pumped Alkali Vapors*, 1973.
- [14] W. Happer, *Optical Pumping*, *Reviews of Modern Physics*, 1972.
- [15] D.B. Sullivan, *Time and frequency measurements at NIST: The first 100 years*, (2001).
- [16] 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>.
- [17] 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>.
- [18] J.B. Lasky, *Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies*, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1998) 78. <https://doi.org/10.1063/1.96768>.
- [19] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, K. Tanzawa, *Silicon-to-silicon direct bonding method*, *J. Appl. Phys.* 60 (1998) 2987. <https://doi.org/10.1063/1.337750>.
- [20] 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>.
- [21] P.D.D. Schwindt, S. Knappe, V. Shah, L. Hollberg, J. Kitching, L.A. Liew, J. Moreland, *Chip-scale atomic magnetometer*, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 6409. <https://doi.org/10.1063/1.1839274>.
- [22] V.K. Shah, R.T. Wakai, *A compact, high performance atomic magnetometer for biomedical applications.*, *Phys. Med. Biol.* 58 (2013) 8153–8161. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/58/22/8153>.
- [23] and S.K. T. H. Sander, J. Preusser, R. Mhaskar, J. Kitching, L. Trahms, *Magnetoencephalography with a chip-scale atomic magnetometer*, *Biomed. Opt. Express* 3. (2012) 981–990.
- [24] R. Mhaskar, S. Knappe, J. Kitching, *A low-power, high-sensitivity micromachined optical magnetometer*, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4770361>.
- [25] D. Sheng, A.R. Perry, S.P. Krzyzewski, S. Geller, J. Kitching, S. Knappe, *A microfabricated optically-*

- pumped magnetic gradiometer, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 031106.
<https://doi.org/10.1063/1.4974349>.
- [26] K. Kamada, D. Sato, Y. Ito, H. Natsukawa, K. Okano, N. Mizutani, T. Kobayashi, Human magnetoencephalogram measurements using newly developed compact module of high-sensitivity atomic magnetometer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 026601.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.54.026601/XML>.
- [27] H.B. Dang, A.C. Maloof, M. V. Romalis, Ultrahigh sensitivity magnetic field and magnetization measurements with an atomic magnetometer, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 151110.
<https://doi.org/10.1063/1.3491215>.
- [28] X. Wang, M. Ye, F. Lu, Y. Mao, H. Tian, J. Li, Recent Progress on Micro-Fabricated Alkali Metal Vapor Cells, *Biosens.* 2022, Vol. 12, Page 165. 12 (2022) 165.
<https://doi.org/10.3390/BIOS12030165>.
- [29] H. Klauk, *Organic electronics. II : more materials and applications*, Wiley-VCH, 2012.
- [30] Pyrex Glass Wafer 7" High Working Temperature Glass Wafer For Semiconductor - Buy Pyrex Glass Wafer, Glass Wafer, Semiconductor Wafer Product on Alibaba.com, (n.d.).
https://www.alibaba.com/product-detail/pyrex-glass-wafer-7-High-working_60705423306.html.
- [31] Products:SD-2: Silicon to Glass Bonding Wafers: HOYA CANDEO OPTRONICS CORPORATION, (n.d.). https://www.hoyacandeo.co.jp/english/products/eo_sglass_01.html.
- [32] P. Enoksson, C. Rusu, A. Sanz-Velasco, M. Bring, A. Nafari, S. Bengtsson, Wafer bonding for MEMS, *Proc. - Electrochem. Soc. PV 2005-02* (2005) 157–172.
<https://doi.org/10.1149/MA2005-01/11/493>.
- [33] J. Kitching, Chip-scale atomic devices, *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018) 031302.
<https://doi.org/10.1063/1.5026238>.
- [34] Y. Pétremand, C. Affolderbach, R. Straessle, M. Pellaton, D. Briand, G. Miletì, N.F. De Rooij, Microfabricated rubidium vapour cell with a thick glass core for small-scale atomic clock applications, *J. Micromechanics Microengineering.* 22 (2012) 025013.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/2/025013>.
- [35] Y. Pétremand, C. Affolderbach, R. Straessle, M. Pellaton, D. Briand, G. Miletì, N.F. De Rooij, Microfabricated rubidium vapour cell with a thick glass core for small-scale atomic clock applications, *J. Micromechanics Microengineering.* 22 (2012) 025013.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/2/025013>.
- [36] L. Zhang, W. Zhang, S. Zhang, S. Yan, Micro-fabrication and hermeticity measurement of alkali-

- atom vapor cells based on anodic bonding, *Chinese Opt. Lett.* 17 (2019) 100201. <https://doi.org/10.3788/COL201917.100201>.
- [37] R. Boudot, J.P. McGilligan, K.R. Moore, V. Maurice, G.D. Martinez, A. Hansen, E. de Clercq, J. Kitching, Enhanced observation time of magneto-optical traps using micro-machined non-evaporable getter pumps, *Sci. Reports* 2020 101. 10 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73605-z>.
- [38] H. Nishino, Y. Furuya, T. Ono, Micro Vapor Cells Sealed by Two-step Bonding for Miniature Atomic Clocks, (2021). <https://doi.org/10.21203/RS.3.RS-686573/V1>.
- [39] K. Tsujimoto, Y. Hirai, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, Sacrificial microchannel sealing by glass-frit reflow for chip scale atomic magnetometer, *Electron. Commun. Japan.* 96 (2013) 58–66. <https://doi.org/10.1002/ECJ.10432>.
- [40] R. Straessle, Y. Pétremand, D. Briand, N.F. De Rooij, M. Pellaton, C. Affolderbach, G. Mileti, Towards wall-coated microfabricated cells: Alkali vapor-cells using indium thin-film low-temperature bonding, *EFTF 2012 - 2012 Eur. Freq. Time Forum, Proc.* (2012) 309–311. <https://doi.org/10.1109/EFTF.2012.6502389>.
- [41] X. Wang, M. Ye, F. Lu, Y. Mao, H. Tian, J. Li, Recent Progress on Micro-Fabricated Alkali Metal Vapor Cells, *Biosensors.* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/bios12030165>.
- [42] S. Karlen, J. Haesler, T. Overstolz, G. Bergonzi, S. Lecomte, Sealing of MEMS Atomic Vapor Cells Using Cu-Cu Thermocompression Bonding, *J. Microelectromechanical Syst.* 29 (2020) 95–99. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2019.2949349>.
- [43] F. Laermer, S. Franssila, L. Sainiemi, K. Kolari, Deep Reactive Ion Etching, *Handb. Silicon Based MEMS Mater. Technol. Second Ed.* (2015) 444–469. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-29965-7.00021-X>.
- [44] C. Dowding, A. Borman, Laser-initiated ablation of materials, *Laser Surf. Eng. Process. Appl.* (2015) 523–546. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-074-3.00022-2>.
- [45] B. Bhattacharyya, B. Doloi, Micromachining processes, *Mod. Mach. Technol.* (2020) 593–673. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812894-7.00007-4>.
- [46] G. Wallis, D.I. Pomerantz, Field Assisted Glass-Metal Sealing, *J. Appl. Phys.* 40 (2003) 3946. <https://doi.org/10.1063/1.1657121>.
- [47] F. Niklaus, G. Stemme, J.Q. Lu, R.J. Gutmann, Adhesive wafer bonding, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 031101. <https://doi.org/10.1063/1.2168512>.
- [48] G. WALLIS, Direct-Current Polarization During Field-Assisted Glass-Metal Sealing, *J. Am. Ceram.*

- Soc. 53 (1970) 563–567. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1970.TB15967.X>.
- [49] D.E. CARLSON, K.W. HANG, G.F. STOCKDALE, Electrode “Polarization” in Alkali-Containing Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 337–341. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1972.TB11305.X>.
- [50] T.R. Anthony, Anodic bonding of imperfect surfaces, *J. Appl. Phys.* 54 (1998) 2419. <https://doi.org/10.1063/1.332357>.
- [51] J.A. Plaza, J. Esteve, E. Lora-Tamayo, Nondestructive Anodic Bonding Test, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L108–L110. <https://doi.org/10.1149/1.1837627>.
- [52] K.M. Knowles, A.T.J. Van Helvoort, Anodic bonding, <Http://Dx.Doi.Org/10.1179/174328006X102501>. 51 (2013) 273–311. <https://doi.org/10.1179/174328006X102501>.
- [53] T.M.H. Lee, D.H.Y. Lee, C.Y.N. Liaw, A.I.K. Lao, I.-M. Hsing, Detailed characterization of anodic bonding process between glass and thin-film coated silicon substrates, *Sensors and Actuators*. 86 (2000) 103–107. www.elsevier.nl/locatersna (accessed September 26, 2022).
- [54] B. Schmidt, P. Nitzsche, K. Lange, S. Grigull, U. Kreissig, B. Thomas, K. Herzog, In situ investigation of ion drift processes in glass during anodic bonding, *Sensors Actuators, A Phys.* 67 (1998) 191–198. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(97\)01768-8](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(97)01768-8).
- [55] A. Cozma, B. Puers, Characterization of the electrostatic bonding of silicon and Pyrex glass, *J. Micromechanics Microengineering*. 5 (1995) 98. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/5/2/010>.
- [56] K.B. Albaugh, D.H. Rasmussen, Rate Processes during Anodic Bonding, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2644–2648. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1992.TB05483.X>.
- [57] *Sensors and Materials*, (n.d.). <https://sensors.myu-group.co.jp/article.php?ss=10021> (accessed October 10, 2022).
- [58] S.-M. Sim, Y. Lee, H.-L. Kang, Y. Hwang, C.-H. Park, I. Llamas-Garro, J.-M. Kim, Fracture analysis of anodically bonded silicon substrates during the CMP process, (n.d.). <https://doi.org/10.1186/s40486-018-0075-0>.
- [59] M.M. Visser, S.T. Moe, A.B. Hanneborg, M.M. Visser, S.T. Moe, A.B. Hanneborg, Diffusion at anodically bonded interfaces, *JMiMi*. 11 (2001) 376–381. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/11/4/316>.
- [60] M.A. Schmidt, *Wafer-to-Wafer Bonding for Microstructure Formation*, (1998).
- [61] N.I. of S. and T. (NIST), *An Assessment of the United States Measurement System: Addressing*

- Measurement Barriers to Accelerate Innovation,
[Http://Dx.Doi.Org/10.1080/19315775.2007.11721354](http://dx.doi.org/10.1080/19315775.2007.11721354). 2 (2016) 22–25.
<https://doi.org/10.1080/19315775.2007.11721354>.
- [62] P.J. Chantry, I. Liberman, W.R. Verbanets, C.F. Petronio, R.L. Cather, W.D. Partlow, Miniature laser-pumped cesium cell atomic clock oscillator, *Proc. Annu. IEEE Int. Freq. Control Symp.* (1996) 1002–1010. <https://doi.org/10.1109/FREQ.1996.560287>.
- [63] S. Knappe, V. Shah, P.D.D. Schwindt, L. Hollberg, J. Kitching, L.A. Liew, J. Moreland, A microfabricated atomic clock, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1460. <https://doi.org/10.1063/1.1787942>.
- [64] P. Knapkiewicz, Technological assessment of MEMS alkali vapor cells for atomic references, *Micromachines*. 10 (2019). <https://doi.org/10.3390/mi10010025>.
- [65] Precision Glassblowing | Custom Scientific Glassware Since 1982, (n.d.). <https://www.precisionglassblowing.com/>.
- [66] L.A. Liew, S. Knappe, J. Moreland, H. Robinson, L. Hollberg, J. Kitching, Microfabricated alkali atom vapor cells, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2694. <https://doi.org/10.1063/1.1691490>.
- [67] Bonding in Microsystem Technology, *Bond. Microsyst. Technol.* (2006). <https://doi.org/10.1007/1-4020-4589-1>.
- [68] P. Knapkiewicz, I. Augustyniak, Sealing of silicon-glass microcavities with polymer filling, *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.* 64 (2016) 283–286. <https://doi.org/10.1515/BPASTS-2016-0032>.
- [69] R. Lutwak, D. Emmons, T. English, W. Riley, *The Chip-Scale Atomic Clock - Recent Development Progress*, Undefined. (2004).
- [70] P. Knapkiewicz, Technological Assessment of MEMS Alkali Vapor Cells for Atomic References, *Micromachines* 2019, Vol. 10, Page 25. 10 (2018) 25. <https://doi.org/10.3390/M10010025>.
- [71] L.-A. Liew, S.A. Knappe, J.M. Moreland, H. Robinson, L.W. Hollberg, J. Kitching, Micromachined Alkali Atom Vapor Cells for Chip-Scale Atomic Clocks, (2004) 113–116. <https://www.nist.gov/publications/micromachined-alkali-atom-vapor-cells-chip-scale-atomic-clocks>.
- [72] L.A. Liew, S. Knappe, J. Moreland, H. Robinson, L. Hollberg, J. Kitching, Microfabricated alkali atom vapor cells, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2694. <https://doi.org/10.1063/1.1691490>.
- [73] S. Knappe, P. Schwindt, V. Gerginov, V. Shah, Microfabricated Atomic Clocks at NIST, 36th Annu. Precise Time Interval Meet. 1 (2004) 383–392. <http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA4848>

- 75.
- [74] S. Woetzel, V. Schultze, R. Ijsselsteijn, T. Schulz, S. Anders, R. Stolz, H.G. Meyer, Microfabricated atomic vapor cell arrays for magnetic field measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 033111. <https://doi.org/10.1063/1.3559304>.
- [75] SIEGERT WAFER, No Title, (n.d.).
- [76] Conversor Embutido De Alta Tensão De Saída, Módulo Psu Ajustável De Potência 300v-1200v 400v 900v Com Entrada 3v-5v - Transformadores - AliExpress, (n.d.). <https://pt.aliexpress.com/item/32920606507.html>.
- [77] M.S. Giridhar, M.M. Nandakishor, A. Dahake, P. Tiwari, A. Jambhalikar, J. John, S.P. Karanth, MEMS Rubidium atomic vapor cell for miniature atomic resonance device applications, *ISSS J. Micro Smart Syst.* 2022. (2022) 1–8. <https://doi.org/10.1007/S41683-022-00098-5>.
- [78] Eclipse L200N Series | Semi conductor microscopes and wafer loaders | Nikon Metrology, (n.d.). <https://www.nikonmetrology.com/en-us/industrial-microscopes/semi-conductor-microscopes-and-wafer-loaders-eclipse-l200n-series>.
- [79] Cola epoxi - Tintas e drogaria | Leroy Merlin, (n.d.). https://www.leroymerlin.pt/Produtos/Tintas-e-drogaria/Colas-e-fitas-adesivas/Colas/WPR_REF_290934 (accessed October 18, 2022).
- [80] scanning electron microscope | Definition, Images, Uses, Advantages, & Facts | Britannica, (n.d.). <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (accessed October 18, 2022).
- [81] J.E. Kitching, Chip Scale Atomic Devices, (2018). <https://www.nist.gov/publications/chip-scale-atomic-devices-1>.
- [82] S. Williams, Anodic Bonding, *Encycl. Microfluid. Nanofluidics.* (2008) 50–54. https://doi.org/10.1007/978-0-387-48998-8_41.
- [83] S. Woetzel, V. Schultze, R. Ijsselsteijn, T. Schulz, S. Anders, R. Stolz, H.G. Meyer, Microfabricated atomic vapor cell arrays for magnetic field measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 033111. <https://doi.org/10.1063/1.3559304>.
- [84] 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. Coatings Technol.* 221 (2013) 158–162. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.01.044>.
- [85] Laser Micromachining, (n.d.). <https://www.spectra-physics.com/en/n/laser-micromachining>.
- [86] Buyisotope, No Title, (n.d.).