芯片原子钟原子气室的研究进展

李云超^{1,2}, 胡旭文^{1,2}, 刘召军^{1,2}, 汤跃^{1,2}, 张彦军^{1,2}, 金文³, 闫树斌^{1,2}*

1中北大学仪器与电子学院,山西太原 030051;

2中北大学仪器科学与动态测试教育部重点实验室,山西太原 030051;

3中国航天科技集团公司,北京 100048

摘要 在微型定位、导航、授时(Micro-PNT)系统中,芯片原子钟(CSAC)作为微型时钟模块的核心,其发展关乎到 Micro-PNT 系统的定位精度与授时能力。原子气室作为芯片原子钟的"心脏",其制备工艺直接决定着原子钟的体积、稳定度与功耗等多项性能指标。随着原子钟功耗的降低与体积的减小,加工制造出与之相适应的微型原子气室势在必行。从玻璃吹制法与微电子机械系统(MEMS)超精细加工法两个方面介绍了原子气室的加工工艺,综述 了其研究进展,并分析了目前微型原子气室在制备工艺中存在的不足,对未来原子气室制备工艺的进一步优化具 有一定的参考作用。

关键词 原子与分子物理学;芯片原子钟;原子气室;导航;定位;授时 中图分类号 TN305.7 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP55.060003

Research Progress of Atom Vapor Cell for Chip-Scale Atomic Clock

Li Yunchao^{1,2}, Hu Xuwen^{1,2}, Liu Zhaojun^{1,2}, Tang Yue^{1,2}, Zhang Yanjun^{1,2}, Jin Wen³, Yan Shubin^{1,2}

¹ School of Instrument and Electronics, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China;

² Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement, Ministry of Education, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China;

³ China Aerospace Science and Technology Corporation, Beijing 100048, China

Abstract In the systems of micro positioning, navigation and timing (Micro-PNT), the chip-scale atomic clock (CSAC) serves as the core of physical micro-clock module, whose development has a strong connection with positioning accuracy and timing ability of micro-PNT system. As the key part of CSAC, the atom vapor cell directly determines the volume, stability and power consumption of the atomic clock. With the reduction of power consumption and volume of atomic clock, it is imperative to manufacture corresponding micro atom vapor cell. Taking realization of atom vapor cell processing technology as our targets, traditional glass blowing and micro-electromechanical system (MEMS) techniques are studied in this dissertation. Based on the research of atom vapor cell, this overview summarizes great progress in the past few years and analyzes the shortage of current preparation technology, giving an importance guidance to the preparation technology of vapor cell in the future.

Key words atomic and molecular physics; chip-scale atomic clock; atom vapor cell; navigation; positioning; timing **OCIS codes** 020.1335; 020.7490; 020.1670

E-mail: zhangyanjun@nuc.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: shubin_yan@nuc.edu.cn

收稿日期: 2017-11-22; 收到修改稿日期: 2017-12-28

基金项目:科技部国家重点研发计划(2017YFB0503200)、山西省自然基金项目(201701D121065,201601D11008)、国家高 分辨率对地观测系统重大专项(67-Y20A07-9002-16/17)、山西省"1311工程"重点学科建设计划、山西省高等学校131领 军人才、山西省高等学校中青年拔尖创新人才、山西省留学回国人员科技活动择优资助项目

作者简介: 李云超(1993—),男,硕士研究生,主要从事芯片原子钟系统关键技术的研究。E-mail: yun_chaoli@163.com 导师简介: 张彦军(1975—),男,博士,副教授,主要从事微米纳米技术、芯片原子钟方面的研究。

1 引 言

在微型无人机、无人潜航器、机器人等微型作战 平台,精确制导武器以及单兵系统中,微型定位、导 航和授时(Micro-PNT)系统是确定时间与位置的关 键单元。全球卫星导航系统(GNSS)是目前应用最 广泛的 PNT 技术^[1-3],其以人造卫星作为导航平台, 为全球陆、海、空、天各类军民载体提供全天候、高精 度的位置、速度和时间信息,但 GNSS 系统发射功 率较低、穿透能力差,易受干扰或屏蔽,无法在特殊 场合下提供有效的服务^[4]。自主导航是解决 GNSS 抗干扰能力弱,提高 PNT 服务质量的重要方法,以 微型高精度时钟、陀螺和加速度计测量单元与 GNSS 组合是构建自主导航的主要技术途径。其 中,芯片原子钟(CSAC)作为微型高精度时钟模块 的核心,具有良好的频率稳定度,可以为 Micro-PNT 系统提供统一的时钟信号,可以在相对较长的 时间内推演出准确的时间信息,弥补了传统晶振存 在长期积累误差的不足,不仅可提高定位、导航、授 时精度,还可解决 GNSS 接收机在物理遮挡、电磁 干扰、高动态等场景下定位失效的问题,是自主定位 导航授时的关键部分^[5-7]。

芯片原子钟基于相干布局囚禁(CPT)原理,其 物理部分不需要微波谐振腔,可以进一步减小体积、 简化结构,是原子钟微型化的研究方向。由于 CPT 原子钟主要利用原子气室内部碱金属原子超精细能 级之间的跃迁与外部微波频率之间的相干耦合实现 频率的稳定,因而原子气室可视为芯片原子钟的核 心物理部件,其制备工艺直接决定原子钟的体积、稳 定度与功耗等多项性能。随着原子钟尺寸的减小, 必须相应地加工制造出与之相适应的原子气室。本 文通过对国内外原子气室研究进展进行分析对比, 总结目前原子气室制备工艺取得的进展与存在的问 题,对未来进一步优化原子气室的制备工艺具有一 定的借鉴作用。

2 CPT 的基本原理

CPT 现象本质是一种量子相干现象,可用⁸⁷Rb 原子的"A"型三能级系统组合来解释^[8],如图 1 所 示。图中:F=1、F=2是原子基态;F=3是原子激 发态; ω_1 和 ω_2 分别表示F=1,F=2两原子基态到 F=3激发态的跃迁频率。如果采用两束频率为 ω_1 和 ω_2 的相干激光作用至原子气室,且满足双光子 共振条件,则子能级将发生干涉,不再吸收光子,即 原子被囚禁在两个基态能级上,不再向激发态跃迁, 处于两个基态的相干叠加态上,被激发的原子在其 荧光光谱中出现一条尖锐的共振暗线,这种现象被 称为 CPT 现象。

基于 CPT 原理,芯片原子钟采用微波频率信号 对两束相干光的光频差进行控制,将微波频率锁定 在原子基态的两个超精细能级之间的跃迁频率上, 从而获得高精度的标准频率信号输出^[9]。其中,相 干激光束必须通过原子气室才能与碱金属原子相互 作用发生 CPT 现象,因此,原子气室是芯片原子钟 系统的核心物理部件。



图 1 ⁸⁷Rb原子三能级结构图

Fig. 1 Simplified representation of three levels of the $$^{87}\rm{Rb}$$ atoms

3 原子气室的制备方法及研究进展

原子气室中含有与激光相互作用的 Rb 原子或 者 Cs 原子,是芯片原子钟的核心物理部件,不仅要 求气密性好,还必须具备无磁、耐高温、不能与碱金 属元素发生反应的特性^[10]。基于此,原子气室的制 备工艺主要分为玻璃吹制法和微电子机械系统 (MEMS)超精细加工工艺法两种。

3.1 玻璃吹制法

2003年,美国国家标准与技术研究院(NIST) 的 Knapp等^[11]采用聚焦 CO₂ 激光加热法将碱金属 原子与缓冲气体充入空的 Pyrex 玻璃纤维管,制作 出带有 CO₂ 填充管的原子气室,如图 2(a)所示,该 气室内部体积约 5 mm³,外部体积约 15 mm³,可使 原子钟频率稳定度在 1 s内达 5.5×10⁻¹⁰。为了减 小原子气室的体积,2003 年他们先在气室的主管内 充入缓冲气体与铯原子,然后局部加热中空玻璃纤 维管,利用管内外的压差封闭原子气室,如图 2(b) 所示,该气室有两个透镜,右边的透镜将 40%的激 光耦合进入原子气室,左边的透镜是在气室内充入 铯 原 子 和 20 kPa 的缓冲气体后形成的^[12]。 2006 年,俄罗斯瓦维洛夫国家光学研究所的

激光与光电子学进展

Balabas 等^[13]采用玻璃吹制工艺制作出了外径为 3 mm原子气室,如图 2(c)所示,该气室带有一个厚 度为0.2 mm、长度为 6 mm 的毛细玻璃管。该气室 内部涂有石蜡保护层,有效地延长了原子弛豫时间。 2007年,NIST的 Eklund 等^[14]利用"晶圆级微吹玻 璃"工艺在 850 ℃的高温下制备了球形原子气室,该 方法将阳极键合工艺与传统的微吹玻璃思想结合在 一起,如图 2(d)所示,该气室的直径约为 900 μm。



图 2 (a)带有 CO_2 填充管的原子气室;(b)没有 CO_2 填充管制备的原子气室;(c)内壁涂抹石蜡的铯原子气室; (d)在硅晶片顶部的微吹玻璃气室

Fig. 2 (a) Vapor cell is made from a hollow-core Pyrex fiber with a CO₂ laser; (b) vapor cell without filling tube made with a CO₂ laser; (c) Cs-vapor micro-cell whose inner walls are coated with paraffin; (d) micro-glass cell on the top of silicon wafer

在国内,中国科学院武汉物理与数学研究所的 顾思洪小组一直致力于 CPT 原子钟的研究工作。 2004年,其在研究 CPT 冷原子钟过程中利用玻璃 光学窗片焊接成具有规则几何形状的透明气室^[15], 如图 3(a)所示。2007年,他们利用传统玻璃吹制法 成功制备了圆柱形玻璃气室,如图 3(b)所示,气室 直径约 8 mm,长度约 15 mm^[16]。此外,顾思洪小 组还通过研究原子气室内部缓冲气体配比对原子频 标温度漂移系数的影响,进一步减小了温度频移,有 效地提高了 CPT 原子钟的频率稳定度^[17]。



图 3 (a)规则几何形状的透明玻璃气室;(b)圆柱形 玻璃原子气室

Fig. 3 (a) Transparent glass cell with regular geometry; (b) cylindrical glass cell

采用传统玻璃吹制法制备原子气室过程中,玻 璃内壁在高温下易与碱金属原子发生反应,并且不 能形成较为理想的光平面,难以实现大规模生产。 虽然在一定程度上可实现原子气室的小型化,但该 方法会在腔室内产生残留物,这些残留物影响气室 透光性且易导致原子钟谱线漂移。

3.2 MEMS 工艺制备法

随着 MEMS 技术的发展,原子气室的微型化成为可能。与传统方式相比,使用 MEMS 制作的原子

气室成本低,可批量生产;并且制作工艺采用微电子 平台,便于集成传感器与相应的控制系统。MEMS 原子气室制备的关键是碱金属原子的填充技术,由 于碱金属元素化学性质极其活泼,容易与大气中的 氧气与水蒸气发生化学反应,因此对键合环境与含 氧度要求十分严格。根据碱金属元素填充技术分 类,MEMS原子气室的制备工艺可分为:化学反应 生成碱金属元素法、光分解法、碱金属单质直接填充 法、电化学分解法、利用蜡状物资包裹元素注入法 等。此外,为了避免硅-玻璃阳极键合过程中温度过 高造成碱金属挥发,还采用了铟膜低温封闭法对原 子气室进行封装。

3.2.1 化学反应生成碱金属元素法

化学反应生成元素法是将已按比例调好的化合物混合物密封于原子气室内,通过加热生成所需要的碱金属元素,制作出原子气室。

2003年,美国 NIST 的 Kitching 等利用 MEMS 工艺中的硅片刻蚀工艺与阳极键合方法结合制作出 了原子气室,如图 4(a)所示,该气室采用了硅刻蚀 技术和深反应离子刻蚀(deep reactive ion etching, DRIE)技术来制作硅孔阵列,然后将 BaN₆和 CsCl 的混合物充入气室内,加热至 120 ℃生成铯金属原 子,并采用阳极键合工艺把 Pyrex 7740 玻璃键合到 刻蚀好的芯片上,完成了气室的密封。气室平面尺 寸为 9 mm×9 mm,孔的半径为 750 μ m,深为 375 μ m,经测量其 CPT 共振线宽可达几千赫兹^[18]。 2008年,美国加利福尼亚微系统实验室采用多层非 晶硅 微 加 工 技 术 和 二 氧 化 硅 薄 膜 工 艺 在 倾斜的铷气室侧壁上制备了多层非金属层的反射



图 4 (a)利用硅微细加工和阳极键合制备的原子气室;(b)集成多层薄膜反射器的原子气室

Fig. 4 (a) Vapor cell produced by micro-machining of silicon wafers and anodic bonding; (b) vapor cell with integrated multiply thin film reflectors

器,其以较小的光功率损耗使激光重新通过原子气 室并返回光源所在平面,如图 4(b)所示,经测试研 究表明,两个成对的电介质反射器的光学返回效率 比单独的硅反射器提高了 8 倍^[19]。

2009年,北京大学 Su 等^[20-21]利用 BaN₆ 与 RbCl 化学反应生成碱金属单质,然后采用阳极键合技术成 功制备了原子气室,如图 5(a)所示,该气室体积为 3.5 mm³,在 90 ℃条件下,测得其 CPT 信号线宽为



1.7 kHz,信号吸收对比度约为 1.5%,可使原子钟频 率稳定度在 1 s 时达到 2.1×10⁻¹⁰。通过优化, 2014 年他们制备的原子气室在 47 ℃时的 CPT 共振 信号线宽达 7 kHz,如图 5(b)所示,CPT 吸收对比度 达 10%,气室理论寿命可达4 a^[22]。2017 年,Zhao 等^[23]研制的最新芯片原子钟样机,体积为 16 cm³,功 耗为 200 mW,长期频率稳定度在 10⁵ s 时达到 $6.7×10^{-12},频率漂移在 1 d 内为 7.0×10^{-12}。$



图 5 (a)北京大学制作的原子气室照片;(b) 47 ℃下测试的 CPT 信号

Fig. 5 (a) Photograph of vapor cell of Peking University; (b) CPT resonance signal measured at 47 $^\circ$ C

2012年,东南大学的Wei等^[24]将"微吹玻璃" 与化学反应制备原子气室的方法相结合成功制备了 双腔式原子气室,两个气室通过中间的微流通道相 连,气室平面尺寸为4mm×10mm×3mm。2014 年,他们采用"吹泡法"制备了玻璃原子气室,该气室 通过在平面成形玻璃微腔中加入纯水,用平面玻璃 微腔代替凸透镜,使激光发生器产生的激光先进行 会聚,再入射到原子腔中,使激光能够与碱金属原子 进行充分的相互作用,气室平面尺寸为4mm× 4mm×4mm^[25-26]。

此外,2013年,中国科学院苏州纳米技术与纳 米仿生研究所的王逸群等利用化学反应法,发明了 一种晶圆级芯片尺寸原子蒸气腔封装工艺。该方法 在气室封装后可获得单腔室结构,无浪费体积,既具 备单腔室的体积小型化优势,也具备双腔室的蒸气 纯度高的优势,成本低,可实现大规模生产^[27]。 2014年上海微系统与信息技术研究所的李绍良 等^[28]利用⁸⁷ RbCl与 BaN₆化学反应的方法实现了 原子气室的批量制造,气室体积为4.8 mm³。 2015年,俄罗斯圣彼得堡理工大学的 Ermak 等^[29-30]采用 MEMS 技术同时制作了97个原子气 室,每个气室的大小为1.2 mm³,测试研究表明, CPT 谐振信号的谱线宽度可达2~3 kHz,在1 Hz 的带宽内,信噪比为1500,可使原子钟的频率稳定 度在100 s时达1×10⁻¹¹。2015年,南京电子器件 研究所与成都天奥电子股份有限公司联合研究,采 用原子气室双腔结构设计及聚合化合物反应法,实 现了 铷 原 子 气 室 的 圆 片 级 制 备,气 室 尺寸为5 mm×4 mm×1.6 mm,泄 露 率 小 于 $5×10^{-10}$ Pa•m³•s^{-1[31]}。 化学反应生成碱金属元素制备原子气室在操作 过程中不需要对碱金属直接操作,操作较为简单,避 免了碱金属在转移过程中易与外界发生化学反应的 问题;但该方法可能引入非碱金属的残留物,影响透 光性,易造成频率漂移。

3.2.2 光分解法

光分解法主要利用 RbN。或 CsN。在室温下比 较稳定的特性,将碱金属的叠氮化物密封进原子气 室内,在激光照射下受热分解生成的碱金属原子与 缓冲气体通过微流通道进入硅腔而形成原子气室。

2007年,NIST 的 Liew 等^[32]利用紫外光照射 将 CsN₃分解为铯和氮气的方法制备原子气室。如 图 6所示,该气室采用真空热蒸发的方式将 CsN₃ 沉积到未封闭的气室内,在原子气室封闭之后,利用 紫外光照射将 CsN₃分解为铯和氮气,单个气室最 小尺寸为 2 mm×2 mm×1.75 mm,对气室 CPT 信 号谐振参数测试结果表明,CPT 信号线宽可达 2.7 kHz。





2014 年,瑞士的 Overstolz 等^[33]利用紫外光照 射将 RbN。分解为铷和氮气的方法制备原子气室。 他们将 RbN₃ 溶解于适量的水中,通过微移液管将 溶液移入未封闭的气室内,在气室封闭后,在紫外光 照射下分解产生 Rb 和 N₂, 气室尺寸为 4 mm× 4 mm×1.6 mm,可使原子钟频率稳定度在1s时达 1×10⁻¹⁰。2017年,瑞士中央电力科技大学 Karlen 等[34]提出了在原子气室内部涂 Al₂O₃ 的方法来延 长原子气室的寿命,测试数据表明气室的理论寿命 可达 10 a。2017 年,法国 Femto-st 研究所的 Maurice 等^[35]提出采用 Cs₂MoO₄、Zr-Al 粉末和杂 化有机-无机黏合物包裹金属铯放入气室内部,然后 利用阳极键合工艺来密封原子气室,利用激光照射 使包裹物分解的方法来制备原子气室,气室尺寸为 6 mm×4 mm×2.5 mm,可使原子钟天老化率低于 -4.4×10^{-12} , 频率稳定度在1d内达1×10⁻¹¹。 2017年,日本 Kyoto University 的 Hirai 等^[36]采用

CsN₃ 与多孔氧化铝热分解技术成功制备了碱金属 原子气室,气室高度为 2.1 mm,原子钟的频率稳定 度在 1 s 时达 2×10^{-11} 。

在国内,2015年中国航天控制仪器研究所的李新 坤等^[37]利用阳极键合工艺完成气室封装后,采用光辐 照分解的方法使气室中的 RbN₃分解成 Rb 和 N₂,获得 了以 N₂作为缓冲气体的铷原子气室。如图 7 所示,气 室直径约 5 mm,经氦质谱检漏仪对键合腔室的气密性 进行检测,其泄漏率优于 2.5×10^{-8} Pa•m³•s⁻¹。



图 7 原子气室显微镜照片 Fig. 7 Micro-graph of the vapor cells

光分解法制备原子气室操作简单方便,制造的 原子气室内只有纯的碱金属原子,能长时间地保持 其化学纯度,可以通过改变光分解的参数来严格控 制缓冲气体的压强;但此方法光解 RbN₃和 CsN₃ 所需时间较长。

3.2.3 碱金属单质直接填充法

碱金属单质直接填充法是在真空条件下,利用 微移液管将碱金属滴入原子气室中,并充入缓冲气 体实现原子气室的密封。

2004年,NIST的Liew等^[38-39]采用碱金属单质 直接填充法对原子气室进行封装。该气室首先利用 KOH湿法腐蚀技术获取方形硅孔,然后将硅片和 Pyrex 7740玻璃片通过阳极键合工艺键合在一起, 再用微移液管将金属Cs填充入硅腔中,同时填充 入缓冲气体,并通过二次阳极键合将硅片和另一块 玻璃片键合在一起,实现气室的密封。如图 8(a)所 示,气室的平面为 1.5 mm×1.5 mm×2 mm。 2005年,NIST的Knapp等^[40]利用 BaN₆和 RbCl 在玻璃安瓿中反应生成铷碱金属单质,并利用蒸发 的方式将铷滴入未封闭的气室,然后通过阳极键合 实现气室密封,其基本流程如图 8(b)所示,气室体 积为1 mm³,可使原子钟频率稳定度在 1000 s 时达 $6×10^{-12}$,长期漂移 1 d 内低于 $5×10^{-11}$ 。

2007年,法国 Femto-st 研究所的 Nieradko 等^[41-43]采用阳极键合技术把Si晶圆嵌入到玻璃板



图 8 (a) NIST 在 2004 年的原子气室;(b)直接填充法制造原子气室工艺流程 Fig. 8 (a) Atomic cell of NIST in 2004; (b) vapor cells based on direct filling method

中形成密封腔,然后采用 Cs 的分配器将 Cs 液滴填 充到气室中,并采用激光照射 Cs 释放剂到 800 ℃发 生氧化还原反应释放铯,实现原子气室的制备。为 了避免外界环境的污染,他们采用了双腔结构,气室 尺寸为 9 mm×8 mm×3.2 mm。2008 年,该研究 所的 Hasegawa 等^[44]为了克服 Cs 原子与气室内壁 碰撞使得 CPT 共振线宽变宽的问题,在气室内壁上 涂一层有机硅烷自组装单层结构。为避免释放剂释 放过程中有颗粒通过,Hasegawa 等在原子气室的 硅片腔体上制备了过滤通道。2011 年,Hasegawa 等^[45]在原子气室内引入了氛气和氩气来避免 Cs 原 子与内壁的碰撞。在封闭气室时使用了两步阳极键 合,首先在小于环境击穿电压下封闭缓冲气体,然后 在大气中加固阳极键合质量,最终制备的气室尺寸 为 4 mm×6 mm×2.4 mm。

此外,2010年,波兰弗罗茨瓦夫理工大学 (Wroclaw University of Science and Technology) 的 Knapkiewicz 等^[46]通过改进 Kitching 等^[39]的方 法制备出平面尺寸为6 mm×4 mm 的原子气室。 该气室在硅片上刻蚀了两个腔,一个用于储存 Cs, 另一个做光学窗口,两个腔通过微流通道相连在一起。该方法在气室的密封与碱金属原子的转移上都 是独立进行的,工艺过程较为简单。同年,瑞士洛桑 联邦理工大学 (Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne)的 Pétremand 等^[47]采用 多次阳极键合堆叠的方法制备出内径为4 mm、高 为 4.05 mm 的原子气室,在 100 ℃条件下,测得 CPT 共振线宽为 8.64 kHz,吸收对比度为 7%,原 子钟短期频率稳定度达 7×10⁻¹¹。2011年,该学院 的 Vecchio 等^[48]利用低温共烧陶瓷材料(LTCC)代 替硅,结合低温焊料密封技术成功制备了原子气室, 此方法可以在很低的温度下对气室实现密封,减小 了碱金属的挥发和反应。2015年,他们在 80 ℃、8 个月内重复测量时钟的固有频率,测得原子钟的频 率漂移1d内达到-7.8±0.6×10^{-11[49]}。

在国内,2010年,北京航空航天大学的房建成 团队发明了一种 MEMS 原子气室的制备工艺,该 方法实现了加热丝、射频线圈和热隔离结构的片 上集成,经氦检漏仪检测,气室泄漏率优于3× 10⁻⁸ Pa•m³•s^{-1[50]}。同年,华中科技大学的 Xu 等[51]采用两电极三层一次键合的方法成功密封了 铷原子气室,气室平面尺寸为3mm×3mm,测试 结果表明气室键合强度高达 10 MPa。2015 年,东 南大学 Yu 等^[52]采用高温热成型与释放剂结合的 方法制备了晶圆级球形铷原子气室,其基本流程 如图 9 所示,该方法首先利用干法刻蚀在硅片上 刻蚀孔阵列,再充入引发剂进行第1次阳极键合 制备出球形气室,然后再次利用干法刻蚀出空腔 阵列,在真空条件下充入碱金属原子与缓冲气体 并进行第2次阳极键合实现气室密封,气室尺寸 达到 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

碱金属单质直接填充法制备原子气室过程中避免了在气室中引入杂质,提升了气室的性能,平面尺 寸较小;但对设备和环境要求极高,增加了成本,并 且操作过程较为复杂。

3.2.4 电化学分解法

电化学分解法基本思想是在封装好的气室内放 置于含有较多碱金属的特殊玻璃,利用气室外部玻 璃表面提供钠离子源提高玻璃的导电性,以硅作负 极,玻璃作正极,在高温下通过电解的方法从玻璃中

激光与光电子学进展



图 9 微型球形 Rb 原子气室的制备过程

Fig. 9 Fabrication process of micro spherical rubidium vapor cell

析出碱金属单质来制备原子气室。

2006 年,美国 普林 斯 顿 大 学 (Princeton University)的 Gong 等^[53]运用电解生成元素法制备 了原子气室。其基本原理如下:首先将铯的碳酸盐和 硼的氧化物组成的混合物在 900 ℃下熔化30 min,得 到一块富含铯的玻璃,如图 10(a)中深蓝色所示;其次 通过深反应离子刻蚀的方法,在一块厚度为 2.5 mm 的厚硅片上钻一个直径为 2.5 mm 的通孔;然后在一 块 3 mm 厚的 Pyrex 玻璃片上钻一个浅槽用来放置 金属铯,并通过阳极键合工艺用两块相同的玻璃片将 气室密封,如图 10(b)所示;最后将阳极和铜相连,阴 极和硅相连,电解生成 Cs 单质,待气室冷却后,铯金 属聚集在气室内,如图10(c)所示,在110 ℃条件下, 测得原子气室 CPT 共振线宽达 12.3 kHz。



图 10 电解法制作原子气室示意图 Fig. 10 Process of electrolytic cell filling method

电化学分解法制作原子气室可以很好地控制碱 金属单质的填充量,并能够实现晶圆级批量制造,极 大地减小了阳极键合时钠离子还原为钠原子的情 况,增强了阳极键合强度;但此方法操作较为繁琐, 且不同的电流会产生不同的结果,成本较高。

3.2.5 利用蜡状物质包裹元素注入法

蜡状物质包裹元素注入法主要是先形成包有碱

金属的石蜡包,然后加热该蜡包至其熔化使碱金属 原子蒸发进入硅腔后形成原子气室。

2005年,美国康奈尔大学(Cornell University)的 Radhakrishnan 等^[54]采用"铷的石蜡包装"的方法来将 碱金属放入原子气室内,待气室密封后,借助激光烧 蚀氮化硅和石蜡,将铷释放到气室内。工艺流程如 图 11所示,制备的原子气室体积为 3~6 mm³。







Fig. 11 Process outline to realize Rb vapor cells by using Rb wax micro-packets

2013年,清华大学的尤政等[55-56]采用石蜡包裹 碱金属的方式将碱金属注入原子气室,通过高功率 激光器将铷或者铯释放到气室内,然后采用两步低 温阳极键合(<140 ℃)方式密封原子气室,并通过

填充缓冲气体和镀均匀石蜡层来减缓原子与腔壁的 碰撞。气室尺寸为 6.5 mm×4.5 mm×2 mm,其泄 漏率低于 $2.8 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

利用蜡状物质包裹元素注入法避免了碱金属在

激光与光电子学进展

阳极键合过程中发生氧化反应,同时在气室密封后, 碱金属包裹的外衣附着在气室内壁上,减小了碱金 属原子与气室内壁的碰撞,气室平面尺寸较小;但此 方法操作过程中激光熔化氮化硅与石蜡的时间不易 控制,且工艺过程较为复杂。

3.2.6 铟膜温封闭法

钢膜低温封闭法是采用热边缘压缩的钢膜键合 法将两块硅-玻璃预成品在低温条件下键合在一起。

2010年,瑞士洛桑联邦理工大学的 Pétremand 等^[57]提出了铟膜低温键合技术,成功制备了原子气 室,该技术使原子气室的封闭温度由阳极键合的 400℃降低到 140℃,在 85℃下条件下测得原子气 室的吸收对比度为 1.81%,CPT 信号的共振线宽为 1.55 kHz。2012年,该大学的 Straessle 等^[58]利用 优化之前的工艺制备的原子气室键合强度高于 18 MPa,键合温度低于 140 ℃,气室泄漏率低于 2.5×10⁻¹⁰ Pa•m³•s⁻¹。同年,Pétremand 等^[59]采 用阳极键合工艺成功制备出的碱金属原子气室,如 图 12 所示,气室直径为 4.0 mm,高度为 4.05 mm, 时钟频率相对稳定度达 3×10⁻¹¹。2015年,该学院 的 Abdullah 等^[60]对将 Ne 作为缓冲气体的 Cs 原子 气室进行了研究测试,测试结果表明,CPT 典型线 宽为 6.7 kHz,吸收对比度为 0.62%,本征频率漂移 1 d内为(-5.2 ± 0.6)×10⁻¹¹,在 81 ℃条件下,Ne 原子 从 气 室 中 的 渗透系数为(5.7 ± 0.7)× 10⁻²²m²•s⁻¹•Pa⁻¹。



图 12 带有厚玻璃夹层的原子气室

Fig. 12 Micro-fabricated rubidium vapor cells with a thick glass core

铟膜低温封闭技术制备原子气室时避免了阳极 键合过程中碱金属的挥发;但此方法制备的原子气 室键合强度较弱,气密性较低。

4 结束语

从玻璃吹制法与 MEMS 工艺法两个方面综述 了国内外原子气室的研究进展,虽然原子气室的制 备工艺近年来取得了长足的发展,但是仍然有很多 关键性技术需要更深入的研究探索,例如高气密性、 微型化以及可批量化等。此外,从国内外的研究现 状可以看出,光分解碱金属叠氮化物制备原子气室 的方法虽存在光解碱金属叠氮化物所需时间较长的 不足,但由于该方法不存在其他杂质的干扰,操作简 单,近年来得到了国内外相关研究机构的广泛采用, 是目前原子气室制备的主要方式之一。

伴随着数字通信技术的迅速发展,原子陀螺仪、 原子磁力仪、芯片原子钟等原子物理系统在 MicroPNT领域的作用日益重要,并逐步商业化。研发新型原子物理系统时利用 MEMS 技术将所有组件封装成为一个集成化、低功耗、具有芯片级尺寸的高精度测量组合。原子气室作为原子陀螺仪、原子磁力仪、芯片原子钟的核心物理部件,其性能和物理尺寸直接影响到原子物理系统的微型化、低功耗和系统集成化。本文总结分析了目前原子气室制备工艺取得的进展与存在的问题,对未来我国原子气室的制备及芯片原子钟产业的研究具有一定的参考价值。

参考文献

- You Z, Ma L. Construction of a micro positioning navigation and timing system: a change of the pattern of PNT service[J]. Science & Technology Review, 2015, 33(12): 116-119.
 尤政,马林.构建微型定位导航授时体系,改变 PNT格局[J].科技导报, 2015, 33(12): 116-119.
- [2] Wang X M, Li L, Meng Y L, et al. New method for

cold atom number stabilization in integrating sphere cold atom clock [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37 (8): 0802001.

王秀梅, 李琳, 孟艳玲, 等. 积分球冷原子钟冷原子 数稳定的新方法 [J]. 光学学报, 2017, 37(8): 0802001.

- [3] Goka S. Current status and future prospects of the chip-scale atomic-clock [J]. The Journal of the Institute of Electrical Engineers of Japan, 2015, 135 (10): 701-704.
- [4] Bagala T, Fibich A, Kubinec P, et al. Improvement of short-term frequency stability of the chip scale atomic clock [C] // IEEE International Frequency Control Symposium. IEEE, New Orleans, 2016: 1-4.
- [5] Lutwak R. Micro-technology for positioning, navigation, and timing towards PNT everywhere and always [C] // International Symposium on Inertial Sensors and Systems. IEEE, California, 2014: 1-4.
- [6] Wang X, Zhao W Y, Xue W X, et al. High contrast atomic clock signal based on coherent population trapping [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(1): s102002.
 王鑫,赵文宇,薛文祥,等.基于相干布居囚禁现象 的意味比陈估听又信息[J].

的高对比度钟跃迁信号[J].光学学报,2015,35 (1):s102002.

- [7] Calero D, Fernandez E, Pares M E. Positioning performance of chip-scale atomic clock GNSS augmentation systems [C] // 2016 8th ESA Workshop on Satellite Navigation Technologies and European Workshop on GNSS Signals and Signal Processing (NAVITEC). IEEE, Noordwijk, 2017: 16670830.
- [8] Cai W Q. Brief survey of atomic clocks based on coherent population trapping [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2006, 43(5): 9-13.
 蔡惟泉.相干布居陷俘原子钟的发展概况[J].激光 与光电子学进展, 2006, 43(5): 9-13.
- [9] Xu J. Researchon the critical technology for passive coherent population trapping atomic clock [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011: 16-21.
 徐建.被动型相干布居数囚禁原子钟系统关键技术 研究[D].武汉:华中科技大学, 2011: 16-21.
- [10] Knappe S. MEMS atomic clocks [D] // National Institute of Standards and Technology (NIST), Boulder, CO, USA, 2008: 571-612.
- [11] Knappe S, Velichansky V, Robinson H G, et al. Compact atomic vapor cells fabricated by laserinduced heating of hollow-core glass fibers [J].

Review of Scientific Instruments, 2003, 74 (6): 3142-3145.

- [12] Knappe S, Velichansky V, Robinson H G, et al. Atomic vapor cells for miniature frequency references [C] // Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium Jointly with the European Frequency & Time Forum. IEEE, Tampa, 2003: 31-21.
- [13] Balabas M V, Budker D, Kitching J, et al. Magnetometry with millimeter-scale antirelaxationcoated alkali-metal vapor cells [J]. Journal of the Optical Society of America B, 2006, 23(6): 1001-1006.
- [14] Eklund E J, Shkel A M, Knappe S, et al. Spherical rubidium vapor cells fabricated by micro glass blowing [C] // IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Hyogo, Japan, 2007: 171-174.
- [15] Wang X, Tu X H, Kong L B, *et al.* Coherent arrangement imprisoned cold atomic clock: 200420111238.3[P].2006-02-08.
 王谨,涂鲜花,孔令波,等.相干布局数囚禁冷原子 钟:200420111238.3[P].2006-02-08.
- [16] Qu S P. Characteristic study and scheme exploration of CPT atomic clock physics package [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Physical and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, 2015: 12-31.
 屈苏平. CPT 原子钟物理系统特性研究和方案探索 [D]. 武汉:中国科学院武汉物理与数学研究所, 2015: 12-31.
- [17] Zhao J C, Qu S P, Gu S H, et al. Experimental study on temperature shift of CPT atomic frequency standard [C] // The quantum physics of atomic frequency standards: 2011 China Time and Frequency Symposium. Beijing, 2011: 101-103.
 赵劼成,屈苏平,顾思洪,等. CPT 原子频标温度频移实验研究[C] // 原子物理与量子频标: 2011 全国时间频率学术会议论文集.北京, 2011: 101-103.
- [18] Wang S H. Development status of CPT CSAC in foreign countries [J]. Micronanoelectronic Technology, 2016, 53(3): 137-145.
 王淑华. 国外 CPT CSAC 技术发展现状[J]. 微纳电 子技术, 2016, 53(3): 137-145.
- [19] Perez M A, Nguyen U, Knappe S, et al. Rubidium vapor cell with integrated nonmetallic multilayer reflectors [J] // 2008 IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. Tucson IEEE, 2008: 790-793.

- Su J, Deng K, Wang Z, et al. Micro-fabrication of ⁸⁵Rb vapor cell for chip-scale atomic clocks [C] // Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium Jointly with the European Frequency & Time Forum. TEEE, Besancon, 2009: 1016-1018.
- [21] Su J, Deng K, Guo D Z, et al. Stable ⁸⁵Rb micro vapour cells: fabrication based on anodic bonding and application in chip-scale atomic clocks [J]. Chinese Physics B, 2010, 19(11): 243-250.
- Chang Z, Zhang S Y, Guo D Z, et al. Micro Rb atomic vapor cells for the chip-scale atomic clock[C].
 Frequency Control Symposium. IEEE, Taipei, China, 2014: 1-3.
- [23] Zhao J Y, Liu R Y, Meng H L, et al. Progress towards chip-scale atomic clock in Peking University [C] // Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium Jointly with the European Frequency & Time Forum. IEEE, Besançon, 2017: 611-613.
- Wei W, Shang J, Kuai W, et al. Fabrication of wafer-level spherical Rb vapor cells for miniaturized atomic clocks by a chemical foaming process [C] // International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging. IEEE, Guilin, 2012: 1639-1641.
- [25] Chen Y, Shang J, Ji Y. Fabrication of low cost spherical alkali atom vapor cells by combining a low temperature anodic bonding and a chemical foaming process (CFP) [C] // Electronics Packaging Technology Conference. IEEE, Marina Bays Sand, 2013: 809-812.
- [26] Chen Y, Shang J, Ji Y. Microfabricated low cost wafer-level spherical alkali atom vapor cells for chipscale atomic clock by a chemical foaming process (CFP) [C] // Electronic Packaging Technology Conference. IEEE, Marina Bays Sand, 2013: 720-723.
- [27] Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences. One kind of wafer level chip size packaging method atomic vapor chamber: 201310518366.3[P]. 2015-04-29.
 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所.一种 晶圆级芯片尺寸原子蒸汽腔封装方法: 201310518366.3[P]. 2015-04-29.
- [28] Li S L, Xu J, Zhang Z Q, et al. A microfabricated ⁸⁷Rb vapor cell with dual- chamber for chip scale atomic clock [J]. Infrared and Laser Engineering,

2014, 43(5): 1463-1468.

李绍良,徐静,张志强,等.一种微型化制造的双腔 结构芯片原子钟⁸⁷Rb蒸汽腔[J].红外与激光工程, 2014,43(5):1463-1468.

- [29] Ermak S V, Semenov V V, Piatyshev E N, et al. Microfabricated cells for chip-scale atomic clock based on coherent population trapping: fabrication and investigation [J]. St Petersburg Polytechnical University Journal Physics & Mathematics, 2015, 1 (1): 37-41.
- [30] Ermak S V, Semenov V V, Petrenko M V, et al. Coherent population trapping in small- and chip-scale
 ⁸⁷Rb vapor cells with buffer gas [C] // International Journal of Modern Physics: Conference Series, 2016, 41: 1660138.
- [31] Huang M, Zhu J, Shi G X, et al. Microfabricated alkali atom vapor cells for chip scale atomic clock[J]. Research & Progress of SSE Solid State Electronics, 2015, 35(3): 307.
 黄旼,朱健,石归雄,等.芯片级原子钟碱金属吸收 泡[J]. 固体电子学研究与进展, 2015, 35(3): 307.
- [32] Liew L A, Moreland J, Gerginov V. Wafer-level filling of microfabricated atomic vapor cells based on thin-film deposition and photolysis of cesium azide [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90 (11): 1141061.
- [33] Overstolz T, Haesler J, Bergonzi G, et al. Wafer scale fabrication of highly integrated rubidium vapor cells[J]. International Conference on MICRO Electro Mechanical Systems. IEEE, San Francisco, 2014: 552-555.
- [34] Karlen S, Gobet J, Overstolz T, et al. Lifetime assessment of RbN₃-filled mems atomic vapor cells with Al₂O₃ coating [J]. Optics Express, 2017, 25 (3): 2187.
- [35] Maurice V, Rutkowski J, Kroemer E, et al.
 Microfabricated vapor cells filled with a cesium dispensing paste for miniature atomic clocks [J].
 Applied Physics Letters, 2017, 110(16): 164103.
- Hirai Y, Terashima K, Nakamura K, et al. Low temperature, wafer-level process of alkali-metal vapor cells for micro-fabricated atomic clocks [C] // International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems. IEEE, Kaohsiung, 2017: 431-434.
- [37] Li X K, Wang F F, Liang D C, et al. Fabrication of chip-scale alkali metal cells [J]. SCIENTIA SINICA Informationis, 2015, 45(5): 693-700.

李新坤,王飞飞,梁德春,等.芯片级铷原子气室的 制备[J].中国科学:信息科学,2015,45(5):693-700.

- [38] Liew L A, Knappe S, Moreland J, et al. Microfabricated alkali atom vapor cells [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(14): 2694-2696.
- [39] Kitching J, Knappe S, Liew L, et al. Chip scale atomic clocks at NIST [C] // NCSL International Workshop and Symposium, 2005: 1-9.
- [40] Knappe S, Gerginov V, Schwindt P D, et al. Atomic vapor cells for chip-scale atomic clocks with improved long-term frequency stability [J]. Optics Letters, 2005, 30(18): 2351-2353.
- [41] Nieradko L, Gorecki C, Douahi A, et al. New approach of fabrication and dispensing of micromachined cesium vapor cell [J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS & MOEMS, 2008, 7(3): 0330131.
- [42] Douahi A, Nieradko L, Beugnot J C, et al. New vapor cell technology for chip scale atomic clock[C] // Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium Jointly with the European Frequency &. Time Forum. IEEE, Geneva, 2007: 58-61.
- [43] Douahi A, Nieradko L, Beugnot J C, et al. Vapour microcell for chip scale atomic frequency standard
 [J]. Electronics Letters, 2007, 43(5): 33-34.
- [44] Hasegawa M, Dziuban P, Nieradko L, et al. Fabrication of wall-coated Cs vapor cells for a chipscale atomic clock [C] // IEEE/LEOS International Conference on Optical MEMs and Nanophotonics. IEEE, Freiburg, 2008: 162-163.
- [45] Hasegawa M, Chutani R K, Gorecki C, et al. Microfabrication and thermal behavior of miniature cesium-vapor cells for atomic clock operations [C] // International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. IEEE, Mexico, 2011: 712-715.
- [46] Knapkiewicz P, Dziuban J, Walczak R, et al. MEMS caesium vapour cell for european micro-atomic-clock [J]. Procedia Engineering, 2010, 5: 721-724.
- [47] Pétremand Y, Straessle R, de Rooij N, et al. Multiple stack anodically bonded 4 mm thick Rb vapor cell[C] // Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium Jointly with the European Frequency & Time Forum. IEEE, San Francisco, 2011, 1(4): 1-3.
- [48] Vecchio F, Venkatraman V, Shea H R, *et al*. dispensing and hermetic sealing Rb in a miniature

reference cell for integrated atomic clocks [J] // Sensors and Actuators A: Physical, 2011, 172(1): 330-335.

- [49] Abdullah S, Affolderbach C, Gruet F, et al. Aging study on a micro-fabricated Cs buffer-gas cell for atomic clock applications [C] // European Frequency and Time Forum. IEEE, Denver, 2015: 178-181.
- [50] Dong H F, Fang J C, Zhou B Q, et al. Fabrication of atomic vapor cell chip for MEMS atomic spin-polarized gyroscope[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument. 2010, 31(11): 2592-2596.
 董海峰,房建成,周斌权,等. MEMS原子自旋陀螺
 气室芯片加工设备与工艺研究[J]. 仪器仪表学报, 2010, 31(11): 2592-2596.
- [51] Xu J, Zhang T, Gan Z, et al. Atomic vapor cell fabrication for atomic clock based on vacuum packaging by multi-stack anodic bonding using two electrodes [C] // International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, Xi'an, 2010: 1342-1345.
- [52] Yu J, Shang J T, Qi G, et al. Micro-fabricated spherical rubidium vapor cell and its integration in 3axis atomic magnetometer [C] // Electronic Components and Technology Conference. IEEE, San Diego, 2015: 946-949.
- [53] Gong F, Jau Y Y, Jensen K, et al. Electrolytic fabrication of atomic clock cells [C] // International Frequency Control Symposium and Exposition. IEEE, Miami, 2006: 711-714.
- [54] Radhakrishnan S, Lal A. Alkali metal-wax micropackets for chip-scale atomic clocks [C] // The International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2005 Digest of Technical Papers Transducers. IEEE, Seoul, 2005: 23-26.
- [55] You Z, Ma B, Ruan Y, et al. Microfabrication of MEMS alkali metal vapor cells for chip-scale atomic devices[J]. Optics and Precision Engineering, 2013, 21(6): 1440-1446.
 尤政,马波,阮勇,等.芯片级原子器件 MEMS 碱金 属蒸气腔室制作[J]. 光学 精密工程, 2013, 21(6): 1440-1446.
- [56] Chen S, Ruan Y, Ma B. A new packaging method of alkali metal simple substrate and related key techniques [J]. Key Engineering Materials, 2013, 562-565: 1361-1366.
- [57] Pétremand Y, Schori C, Straessle R, et al. Low temperature indium-based sealing of micro fabricated

alkali cells for chip scale atomic clocks [C] // EFTF-2010, 24th European Frequency and Time Forum. IEEE, Noordwijk, 2010: 1-3.

- [58] Straessle R, Pellaton M, Pétremand Y, et al. Lowtemperature indium hermetic sealing of alkali vaporcells for chip-scale atomic clocks [C] // International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. IEEE, Paris, 2012: 361-364.
- [59] Pétremand Y, Affolderbach C, Straessle R, et al.

Microfabricated rubidium vapour cell with a thick glass core for small-scale atomic clock applications [J]. Journal of Micromechanics & Microengineering, 2012, 22(2): 025013.

[60] Abdullah S, Affolderbach C, Gruet F, et al. Aging studies on micro-fabricated alkali buffer-gas cells for miniature atomic clocks[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(16): 163505.