

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2023.04.13

RbN₃分解时间对原子气室吸收光谱的影响

刘雅丽, 李维*, 李昱东, 李小宽, 冯梁森, 李新良

(航空工业北京长城计量测试技术研究所 计量与校准技术重点实验室, 北京 100095)

摘要: 为了解决原子气室制备过程中碱金属原子定量填充难、稳定性差等问题, 首先采用微电子机械系统(Micro-Electro-Mechanical System, MEMS)技术, 结合碱金属叠氮化物的光分解方法, 通过深硅刻蚀、RbN₃溶液定量填充、两次阳极键合、紫外光辐照等工艺成功制备出不同RbN₃分解时间的原子气室, 然后采用自行搭建的吸收光谱测试装置对不同RbN₃分解时间的原子气室进行测试, 研究不同RbN₃分解时间对原子气室内Rb原子吸收峰强度、半高宽和频移的影响。实验结合理论分析发现: RbN₃分解时间为3.5 h时, Rb原子吸收峰强度最大, 能够满足高质量原子气室制备的要求, 为高质量原子气室的制备提供了重要技术借鉴, 为推动基于MEMS原子气室的芯片化计量测试传感技术的发展奠定基础。

关键词: 原子气室; 吸收光谱; 叠氮化铷; 半高宽; 频移

中图分类号: TB939

文献标志码: A

文章编号: 1674-5795(2023)04-0146-07

Effect of RbN₃ decomposition time on absorption spectra of alkali atom vapor cells

LIU Yali, LI Wei*, LI Yudong, LI Xiaokuan, FENG Liangsen, LI Xinliang

(Science and Technology on Metrology and Calibration Laboratory, Changcheng Institute of Metrology & Measurement, Aviation Industry Corporation of China, Beijing 100095, China)

Abstract: In order to solve the problems of difficult quantitative filling and poor stability of alkali atoms during the preparation of atom vapor cells, alkali atom vapor cells with different RbN₃ decomposition time were prepared by micro-electro-mechanical system (MEMS) technology combined with photodecomposition of alkali azide, specifically by deep silicon etching, quantitative filling of RbN₃ solution, double anode bonding and ultraviolet irradiation. The atom vapor cells with different RbN₃ decomposition time were tested with a self-built absorption spectrum testing device. The influences of different RbN₃ decomposition time on the Rb vapor absorption peak intensity, half-height width and frequency shift in the atom vapor cells were studied. Though experiments and theoretical analysis, it is found that when the RbN₃ decomposition time is 3.5 h, the Rb atom absorption peak intensity is the largest, which can meet the requirements of high quality atom vapor cell preparation. It provides important technical reference for the preparation of high quality atom vapor cells, and lays the foundation for promoting the development of chip based measurement and sensing technology based on MEMS atom vapor cell.

Key words: alkali atom vapor cell; absorption spectrum; rubidium azide; half-height width; frequency shift

收稿日期: 2023-04-17; 修回日期: 2023-05-04

基金项目: 重点实验室稳定运行项目(JLJK2022001B003)

引用格式: 刘雅丽, 李维, 李昱东, 等. RbN₃分解时间对原子气室吸收光谱的影响[J]. 计测技术, 2023, 43(4): 146-152.

Citation: LIU Y L, LI W, LI Y D, et al. Effect of RbN₃ decomposition time on absorption spectra of alkali atom vapor cells[J]. Metrology & Measurement Technology, 2023, 43(4): 146-152.



0 引言

20世纪50年代中期,原子钟的问世给测量科学^[1]和基础物理^[2]带来了革命性的变化,并且推动了全球定位系统等关键技术的发展。最新研究的紧凑、低功率的原子钟有望安装在智能手机等移动设备上,实现终端与基站之间或者终端与终端之间的精确时间同步^[3-9]。这些原子钟通常依赖于微型原子气室中的碱金属原子的基态、微波跃迁^[3, 10]。微型原子气室也可用于芯片级原子磁力仪、芯片级原子陀螺仪、芯片级波长标准装置等^[11-13]。随着微型原子气室的应用越来越广泛,对高质量、低成本、大批量制造微型原子气室的需求也越来越迫切。

微型原子气室通常采用MEMS工艺方法制造^[14-15]。碱金属原子的填充是制备MEMS原子气室的关键^[16]。因为碱金属容易与空气中的水和氧气反应,所以必须在干燥、无氧的环境下完成碱金属原子填充。研究人员利用碱金属原子分配器实现填充,该方式具有制备过程简单的优点,但是碱金属原子分配器需要占用很大的空间,不容易实现原子气室的小型化^[17-18]。而且,分配器中含有Zr/Al,能够吸收缓冲气体 N_2 ,原子气室内缓冲气体不断减少,导致器件频率长期稳定性差^[19]。美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)将RbCl和 BaN_6 的混合物放置在玻璃安瓿中反应生成Rb碱金属单质,并且采用热蒸发的方式将Rb沉积在未封闭的原子气室内,最后使用玻璃对原子气室进行阳极键合,实现密封^[20]。此方法制备过程复杂,增加了原子气室制备成本。碱金属原子直接填充对晶圆级原子气室的封装提出了挑战,碱金属铯和铷的熔点较低,而原子气室封装过程中硅-玻璃阳极键合所需的温度较高,采用低温键合方法^[21]得到的原子气室的气密性很差。利用碱金属叠氮化物的光分解方法得到碱金属单质和缓冲气体 N_2 ^[22],可以得到纯度较高的碱金属单质,并且制备方法比较简单,激光照射碱金属叠氮化物的时间会影响原子气室内碱金属单质和缓冲气体的含量和气压,但是不同激光辐照时间对原子气室性能的影响少有

报道,原子气室内碱金属和缓冲气体的含量和气压对于原子气室的寿命和稳定性存在较大影响。

研究人员不断探索原子气室碱金属填充方法,在原子气室的小型化、气密性提升和可批量生产等方面取得了一定的研究进展,但是目前碱金属原子的定量填充、质量控制和稳定性等方面仍存在较多问题。针对原子气室碱金属原子定量填充难、稳定性差等问题,本文开展原子气室碱金属填充技术的研究,采用微电子机械系统工艺,利用碱金属叠氮化物的光分解法,制备不同 RbN_3 分解时间的原子气室,并使用自行搭建的吸收光谱测试装置对不同 RbN_3 分解时间的原子气室进行测试研究,为高质量芯片级原子气室的设计及制备奠定基础。

1 实验

1.1 原子气室的制备

采用MEMS工艺制备晶圆级碱金属Rb原子气室。首先,在厚度为1 mm、直径为10.16 cm、双面抛光的N型<100>硅片上,利用磁控溅射镀膜设备生长1 μm 厚的Al膜作为硬掩模层,通过光刻、湿法刻蚀Al硬掩模层,将光刻板图形转移到Al硬掩模层上;在硅片背面利用磁控溅射设备生长500 nm的Al膜作为刻蚀机基板保护层;利用深硅刻蚀设备在硅片上刻蚀通孔,利用湿法工艺去除硅片正面和背面的Al膜,得到硅气室腔,硅气室腔直径为5 mm;利用键合机将硅片与直径10.16 cm、厚度为500 μm 的硼硅玻璃进行阳极键合;键合后,利用磁控溅射设备在玻璃表面生长500 nm的Al膜;在硅片/玻璃的侧边采用段状方式均匀涂抹一层银胶,并且烘干;用微量进样器将定量的 RbN_3 溶液填充到硅气室腔,之后将水分烘干;利用阳极键合技术,使用另一块玻璃将填充好 RbN_3 的硅气室腔密封;采用砂轮划片机将玻璃/硅片/玻璃三层密封结构划成1 cm \times 1 cm的小单元;将小单元分成5组,分别利用氙灯辐照1.5、2.5、3、3.5、4 h,将 RbN_3 分解为Rb单质和 N_2 ,最终得到原子气室,图1为原子气室实物图。

1.2 原子气室的测试

利用自行搭建的吸收光谱测试系统对不同

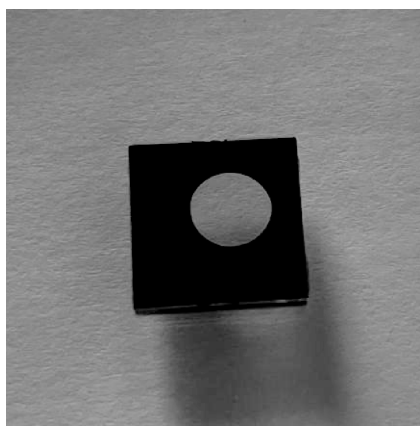


图1 原子气室实物图

Fig.1 Image of alkali atom vapor cell

RbN₃分解时间的原子气室进行测试。系统示意图如图2所示,其中,C为斩波器,L1为准直透镜,L2和L3为聚焦透镜,A1为单色仪入光狭缝,A2为单色仪出光狭缝,PD为探测器。光源为覆盖碱金属原子吸收谱线波长的宽谱光源,通过斩波器调制光束强度,并为锁相放大器提供参考频率。光源经过准直和聚焦透镜,聚焦到样品上,样品中的原子吸收光子,透射光经过聚焦透镜聚焦到单色仪的入光狭缝,经单色仪分光后,由出光狭缝出射进入探测器,探测器将光信号转化为电信号,输入到锁相放大器以提高信噪比,最后连接电脑测试光谱。



图2 吸收光谱测试系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of absorption spectrum testing device

2 结果与分析

2.1 不同 RbN₃分解时间对原子气室内 Rb 原子吸收峰强度影响

图3为原子气室加热温度 140 °C条件下,原子气室内 Rb 原子吸收光谱随 RbN₃分解时间的变化图。每个吸收光谱中包含 Rb 原子的两个吸收峰,分别在 780 nm 和 795 nm 处,分别对应 Rb 原子的 D2 线(5²P_{3/2}→5²S_{1/2})和 D1 线(5²P_{1/2}→5²S_{1/2})^[14],证明原子气室内 Rb 蒸汽的存在。

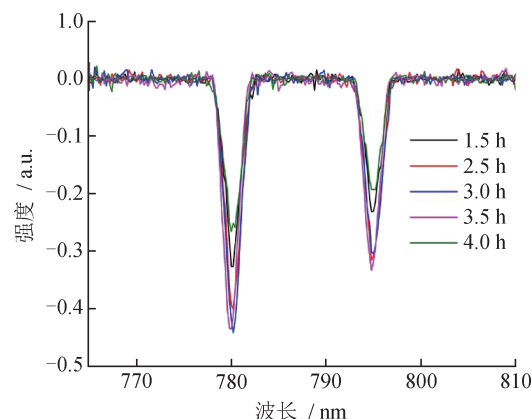


图3 原子气室内 Rb 原子吸收光谱随 RbN₃分解时间的变化

Fig.3 Variation of Rb atom absorption spectra with decomposition time of RbN₃ in atom vapor cells

图4为原子气室加热温度 140 °C条件下,原子气室内 Rb 原子吸收峰强度随 RbN₃分解时间的变化图,吸收峰强度已做绝对值处理。由图4可知:对于每一个原子气室,Rb 原子 780 nm 的吸收峰强度相较 795 nm 的吸收峰强度更大;Rb 原子的吸收峰强度随着 RbN₃分解时间的增大而增强,当 RbN₃分解时间为 3.5 h 时,Rb 原子吸收峰强度达到最大,RbN₃分解时间大于 3.5 h 后,Rb 原子吸收峰强度减小。

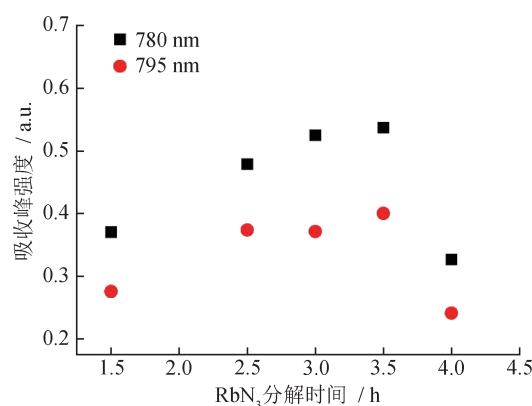


图4 原子气室内 Rb 原子吸收峰强度随 RbN₃分解时间的变化

Fig.4 Variation of Rb atom absorption peak intensities with RbN₃ decomposition time in atom vapor cells

通过原子气室的透射光强度 I_T 为^[23]

$$I_T = I_0 \exp[-n\sigma(\nu)L] \quad (1)$$

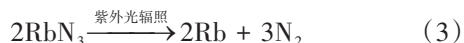
式中: I_0 为入射光强度, n 为原子气室内碱金属 Rb 原子密度, L 为光通过原子气室的长度, $\sigma(\nu)$ 为光

子吸收截面，由式(2)得到

$$\int_0^{+\infty} \sigma(\nu) d\nu = \pi r_e c f_{res} \quad (2)$$

式中： r_e 为电子半径， c 为真空中光速， f_{res} 为跃迁振子强度，对应给定共振在总截面中所占的比重。对于碱金属原子，振子强度近似为 $f_{D1} \approx 1/3$ 和 $f_{D2} \approx 2/3$ [15, 24]。因此，D2线的光子吸收截面相较D1线的光子吸收截面更大，D2线的吸收峰强度相较D1线的吸收峰强度更大，与本课题组之前发表文章中的结果一致 [15]。

随着 RbN_3 的分解时间增长，从1.5~3.5 h，原子气室内生成更多的碱金属单质Rb和缓冲气体 N_2 ，如式(3)所示，原子气室内Rb原子密度不断增大，根据式(1)，通过原子气室的透射光强度不断减弱，即原子气室内Rb原子吸收峰随着 RbN_3 分解时间增长而不断增强。当 RbN_3 分解时间达到4 h，原子气室内生成的Rb原子密度已经相当大，由于过量填充Rb原子 [15]，对原子气室进行加热时，Rb原子蒸汽密度达到饱和状态，过量填充的Rb原子会附着在玻璃壁上，遮挡部分光路，使到达原子气室内的光强减弱，从而导致原子气室内Rb原子对光的吸收减弱，因此吸收峰强度减弱。



2.2 不同 RbN_3 分解时间对原子气室内Rb原子吸收峰线宽和频移的影响

为了防止原子气室内的碱金属原子与气室壁发生碰撞而导致碱金属电子发生自旋弛豫，通常会在填充碱金属原子的同时充入缓冲气体来减少碱金属原子与气室壁的碰撞。缓冲气体的充入会引起碱金属原子吸收谱线的展宽，即压力展宽。考虑到原子气室内充有大量的缓冲气体，压力展宽相对于自然展宽和多普勒效应展宽占主导地位，压力展宽为Lorentz线型，即 [25]

$$L(\nu) = \frac{\Gamma/(2\pi)}{(\nu - \nu_0 + \delta)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (4)$$

式中： Γ 为吸收谱线半高宽， δ 为吸收谱线频移量， ν_0 为吸收谱线的中心频率， ν 为入射激光的频率。

原子气室内气体引起的压力展宽与该种气体的压强关系为 [25]

$$\Gamma_L = \left(\frac{p}{p_0}\right) \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \Gamma_0 \quad (5)$$

式中： p_0 为标准大气压， p 为原子气室内该种气体的压强， T_0 为热力学温度， T 为原子气室内实际温度， n 为温度指数相关系数， Γ_0 为该种气体每amg (1 amg等于理想气体在 $T = 273.15$ K, $P = 1$ atm时每立方米的分子数， $1 \text{ amg} = 2.686781 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$)引起的原子气室内碱金属原子吸收谱线的压力展宽值。

碱金属原子吸收谱线频移量 δ 与气体压强 p 的关系为 [25]

$$\delta = K\delta_0 p \quad (6)$$

式中： K 为常数， δ_0 为原子气室内该种气体每amg引起的碱金属原子吸收谱线的频移量。

利用压力展宽的Lorentz线型对碱金属原子的吸收光谱进行拟合，图5为 RbN_3 分解时间为1.5 h、原子气室加热温度为140 °C时测得的Rb原子吸收光谱780 nm谱线的Lorentz线型拟合结果，可以得到谱线的半高宽为2.04 nm，谱线峰值为780.15 nm，峰值强度绝对值为0.37。

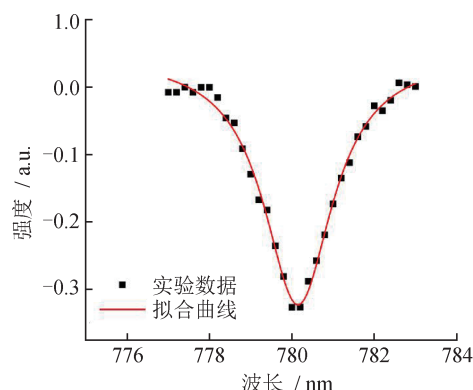


图5 Rb原子780 nm吸收谱线Lorentz线型拟合
Fig.5 Lorentz line fitting of 780 nm absorption spectral line of Rb atoms

对不同 RbN_3 分解时间的原子气室内Rb原子吸收谱线进行Lorentz线型拟合，得到Rb原子780 nm和795 nm吸收峰的半高宽和频移。图6为原子气室加热温度140 °C条件下，原子气室内Rb原子780 nm和795 nm吸收峰的半高宽随 RbN_3 分解时间的变化图。根据式(5)可知，在一定温度下，原子气室内气体引起的压力展宽与该种气体的压强成正比。根据图6中的拟合结果可知：随着 RbN_3 分

解时间增大, 原子气室内 Rb 原子 780 nm 和 795 nm 的吸收峰半高宽大致呈线性增大; 随着 RbN_3 分解时间的增大, 原子气室内碱金属 Rb 单质和缓冲气体 N_2 的密度增大, 由 N_2 引起的压力展宽增大。

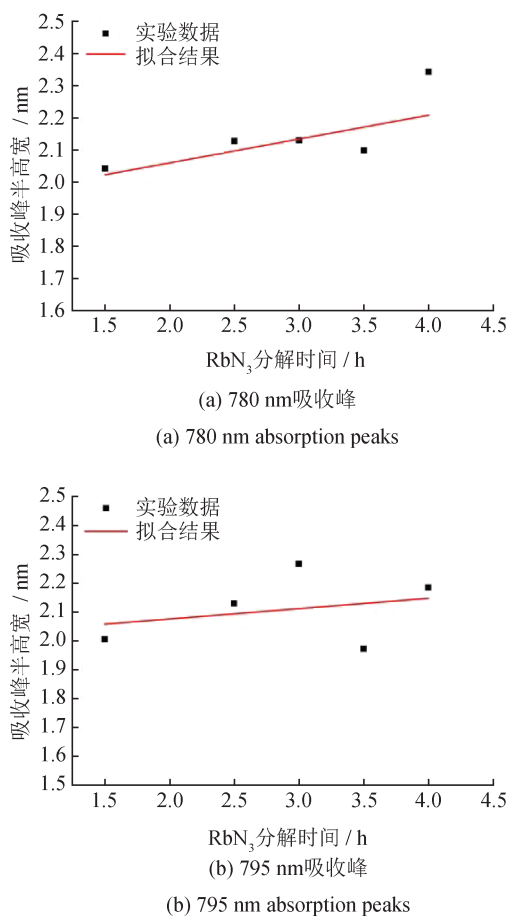


图6 Rb 原子 780 nm 和 795 nm 吸收峰的半高宽随 RbN_3 分解时间的变化
Fig.6 Variation of width at half maximum of 780 nm and 795 nm absorption peaks of Rb atoms with decomposition time of RbN_3

图7为原子气室加热温度 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 原子气室内 Rb 原子 780 nm 和 795 nm 吸收峰的频移随 RbN_3 分解时间的变化图。根据式(6)可知, 碱金属原子吸收谱线频移与气体压强成线性关系。根据图7中的拟合结果可知, RbN_3 分解时间在 3 h 以内, 原子气室内 Rb 原子 780 nm 和 795 nm 的吸收峰频移随着 RbN_3 分解时间增加大致呈线性增大, 与文献中报道一致^[23]; RbN_3 分解时间超过 3 h, Rb 原子 780 nm 和 795 nm 的吸收峰频移偏离直线。式(6)只针对本实验中的缓冲气体 N_2 , RbN_3 分解时间在 3 h 以

内, 原子气室内的 Rb 原子密度不高, 由 Rb 原子之间引起的碰撞频移对频移量贡献不大, 只需考虑 N_2 压强增大引起的频移, 因此, 原子气室内 Rb 原子 780 nm 和 795 nm 的吸收峰频移大致随着 RbN_3 分解时间呈线性增大; 当 RbN_3 分解时间超过 3 h, 原子气室内碱金属 Rb 密度很大, Rb 原子之间碰撞频率增大, 且原子气室内 Rb 原子蒸汽密度达到饱和状态, 过量的 Rb 原子会附着在玻璃壁上, 遮挡部分光路, 导致吸收峰频移偏离直线。

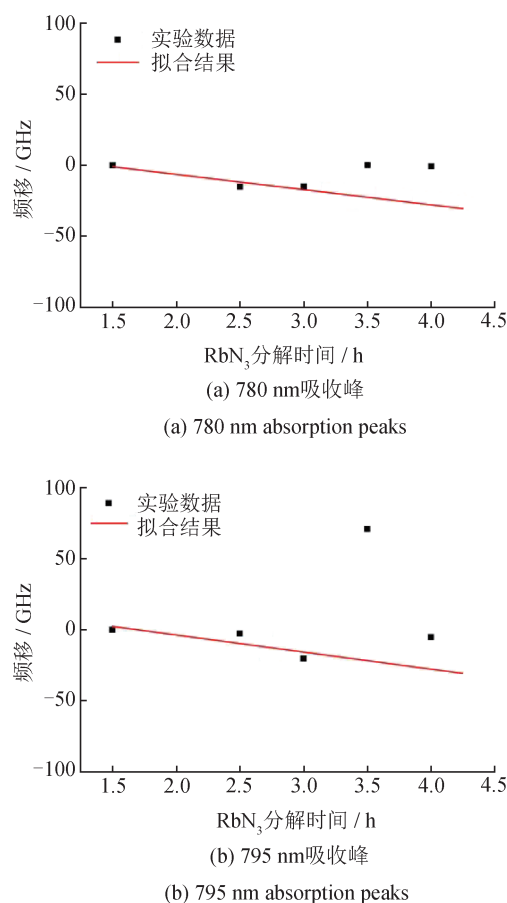


图7 Rb 原子 780 nm 和 795 nm 吸收峰频移随 RbN_3 分解时间的变化

Fig.7 Variation of frequency shifts of 780 nm and 795 nm absorption peaks of Rb atoms with decomposition time of RbN_3

3 总结

利用 MEMS 技术结合碱金属叠氮化物的光分解方法, 制备得到不同 RbN_3 分解时间的原子气室, 并采用自行研制的吸收光谱测试装置对不同 RbN_3 分解时间的原子气室进行测试, 发现 Rb 原子的吸

收峰强度随着 RbN_3 分解时间的增大而增强, RbN_3 分解时间大于 3.5 h, Rb 原子吸收峰强度减小; 原子气室内 Rb 原子 780 nm 和 795 nm 的吸收峰半高宽随 RbN_3 分解时间的增大基本呈线性增大; 原子气室内 Rb 原子 780 nm 和 795 nm 的吸收峰频移大致随着 RbN_3 分解时间呈线性增大, RbN_3 分解时间超过 3 h, Rb 原子 780 nm 和 795 nm 的吸收峰频移偏离直线。本文的研究成果为高质量原子气室的设计及制备奠定基础, 并且提供了一种通过研究吸收光谱半高宽和频移来表征原子气室内原子密度的创新性思路, 具有技术借鉴意义。

参考文献

- [1] EVENSON K M, WELLS J S, PETERSEN F R, et al. Speed of light from direct frequency and wavelength measurements of the methane-stabilized laser [J]. *Physical Review Letters*, 1972, 29(19): 1346-1349.
- [2] HAFELE J C, KEATING R E. Around-the-world atomic clocks: predicted relativistic time gains [J]. *Science*, 1972, 177(4044): 166-168.
- [3] KNAPPE S, SHAH V, SCHWINDT P D D, et al. A micro-fabricated atomic clock [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(9): 1460-1462.
- [4] HASEGAWA M, CHUTANI R K, GORECKI C, et al. Microfabrication of cesium vapor cells with buffer gas for MEMS atomic clocks [J]. *Sensors and Actuators A*, 2011, 167(2): 594-601.
- [5] LIN J C. Synchronization requirements for 5G: an overview of standards and specifications for cellular networks [J]. *IEEE Vehicular Technology Magazine*, 2018, 13(3): 91-99.
- [6] HARA M, YANO Y, KAJITA M, et al. Microwave oscillator using piezoelectric thin-film resonator aiming for ultraminiaturization of atomic clock [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2018, 89(10).
- [7] ZHANG H, HERDIAN H, NARAYANAN A T, et al. Ultra-low-power atomic clock for satellite constellation with 2.2×10^{-12} long-term allan deviation using cesium coherent population trapping [C]. 2019 IEEE International Solid-state Circuits Conference, Digest of Technical Papers, 2019: 462-464.
- [8] NISHINO H, YANO Y, HARA M, et al. Reflection-type vapor cell for micro atomic clocks using local anodic bonding of 45° mirrors [J]. *Optics Letters*, 2021, 46(10): 2272-2275.
- [9] 刘雅丽, 李维, 武腾飞, 等. 芯片级原子钟的研究进展 [J]. *计测技术*, 2021, 41(4): 7-12.
LIU Y L, LI W, WU T F, et al. Research progress of chip scale atomic clock [J]. *Metrology & Measurement Technology*, 2021, 41(4): 7-12. (in Chinese)
- [10] LUTWAK R. The Sa. 45S chip-scale atomic clock-early production statistics [C]// *Proceedings of the 43rd Annual Precise Time and Time Interval Systems and Applications Meeting*, Long Beach, California, 2011: 207-220.
- [11] BUDKER D, ROMALIS M. Optical magnetometry [J]. *Nature Physics*, 2007, 3(4): 227-234.
- [12] WALKER T G, HAPPER W. Spin-exchange optical pumping of noble-gas nuclei [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1997, 69(2): 629-642.
- [13] HUMMON M T, KANG S, BOPP D G, et al. Photonic chip for laser stabilization to an atomic vapor with 10^{-11} instability [J]. *Optica*, 2018, 5(4): 443-449.
- [14] 刘雅丽, 李维, 李显东, 等. 高气密性芯片级原子气室的制备研究 [J]. *计测技术*, 2022, 42(4): 51-56.
LIU Y L, LI W, LI Y D, et al. Preparation of high hermeticity chip scale alkali atom vapor cells [J]. *Metrology & Measurement Technology*, 2022, 42(4): 51-56. (in Chinese)
- [15] LIU Y L, LI W, LI Y D, et al. Influence of architecture and temperature of alkali atom vapor cells on absorption spectra [J]. *Journal of Semiconductors*, 2022, 43(12).
- [16] 李云超, 胡旭文, 刘召军, 等. 芯片原子钟原子气室的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(6): 23-24.
LI Y C, HU X W, LIU Z J, et al. Research progress of atom vapor cell for chip-scale atomic clock [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(6): 23-24. (in Chinese)
- [17] JIA S, JIANG Z, JIAO B, et al. The microfabricated alkali vapor cell with high hermeticity for chip-scale atomic clock [J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(1).
- [18] NISHINO H, FURUYA Y, ONO T. Micro-fabricated vapor cells with sealed Rb atoms by distillation at wafer level and two-step bonding for miniature atomic clocks [J]. *Optics Express*, 2021, 29(26): 44316-44321.
- [19] VAN TOAN N, SANGU S, ONO T. Glass reflow process for microsystem applications [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2016, 26(11).

[20] KNAPPE S, GERGINOV V, SCHWINDT P D 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.

[21] PÉTREMAND Y, SCHORI C, STRAESSLE R, et al. Low temperature indium-based sealing of microfabricated alkali cells for chip scale atomic clocks [C]//EFTF-2010 24th European Frequency and Time Forum. IEEE, 2010: 1–3.

[22] 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).

[23] ROMALIS M V, MIRON E, CATES G D. Pressure broadening of Rb D_1 and D_2 lines by ^3He , ^4He , N_2 , and Xe: line cores and near wings [J]. *Physical Review A*, 1997, 56(6).

[24] 周尹敏. 陀螺仪中碱金属原子密度分布的测量及分析 [D]. 上海: 华东师范大学, 2020.
ZHOU Y M. Measurement and analysis of alkali-metal-atom density distribution in gyroscopes [D]. Shanghai: East China Normal University, 2020. (in Chinese)

[25] 池浩焱, 王许琳, 全伟. 基于原子吸收光谱的碱金属气室内多种混合气体压强测量方法 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38 (3): 948–952.

CHI H T, WANG X L, QUAN W. Pressure measurement of each gas in alkali-metal vapor cell with a mixed gas based on saturated absorption spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(3): 948–952. (in Chinese)

(本文编辑: 刘圣晨)



第一作者: 刘雅丽(1987—), 女, 工程师, 博士, 主要研究方向为MEMS原子气室的制备及应用。



通讯作者: 李维(1986—), 男, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为芯片级计量与传感。