

# 氦-氟管的气体成分分析和腔片封接新工艺

范品忠 俞瑶金 王世明 于志捷 庄欣

(中国科学院上海光机所)

## 提 要

分析了影响氦-氟管寿命的因素。用质谱方法对氦-氟管中气体成分进行了半定量分析,结果指出氦-氟管的管口与腔片环氧树脂封是主要的放气源,放出的气体主要有 $H_2$ 、 $N_2$ 和 $CO_2$ 等。研制成功新的钽封工艺,革除了环氧有机粘结剂,使氦-氟管的寿命有了显著的提高。

## 一、影响氦-氟管寿命的主要因素

氦-氟管寿命的终止,其主要原因有:

(1) 慢漏气:慢漏气主要包括电极引线的慢漏气和腔片与管口封接处的慢漏气。前者是因用作电极引线的钨杆上有微细的纵向条纹引起的,后者是由于目前普遍采用环氧树脂有机粘结剂的老化、变脆、龟裂所致。一般漏气在排气时能够发现,但有些极微小的漏孔却很难检查出来。慢漏气的氦-氟管,其放电颜色呈紫红色。

(2) 气体的清除(渗漏和吸附):激光管放电时快速运动的粒子被拉入管壁或被管壁和电极吸附,或被放电溅散物所埋盖。有人指出在硬质玻璃中这种气体清除速率要比石英大几个数量级,但硬质玻璃经加热后,被吸附或渗透的气体能重新放出,而石英材料,经加热后没有明显的恢复。还有人指出,只有当寿命超过1万小时后,气体清除的影响才显示出来。

(3) 放气:主要是因为元件真空处理不严或不彻底,在工作过程中,管壁、电极、有机粘结剂和残留在元件缝隙中的清洗溶液杂质

等放出各种有害的杂质气体,改变了氦-氟管的气体成分。由于氦-氟激光器6328埃的增益甚低,因此稍有杂质出现就会影响其激光输出,甚至使寿命终结。放气严重的管子其放电颜色呈淡红色(偏白),阳极前呈蓝白色。

(4) 电极溅散:由于阴极材料和结构不好,工艺处理不当,表面积太小或工作电流过大,在长期工作中,因放电正离子的轰击,使阴极严重溅散。溅散物落在管壁和电极筒上,使管壁和电极发黑。这些沉积物会吸附或掩埋管中的工作气体,使管中气体成分和压力发生变化。同时进一步使电极性能变坏,使溅散越来越严重,甚至使管子寿命终止。

(5) 其他:由于管壳退火处理不好,使用日久,发生变形,破坏了谐振腔的准直。这时放电颜色虽然很正常,呈橙红色,但由于腔片失调,也会使氦-氟管寿命终止。

## 二、气体成分分析及结果

在上述几种主要因素中,影响氦-氟管寿命最主要的是放气。放气源有管壁、电极和

收稿日期:1978年6月26日。

环氧有机粘结剂。为了找出主要放气源,我们设计了四种不同结构的氮-氮管,用质谱方法对其气体成分作半定量分析。

四种不同结构的氮-氮管如图 1 所示:

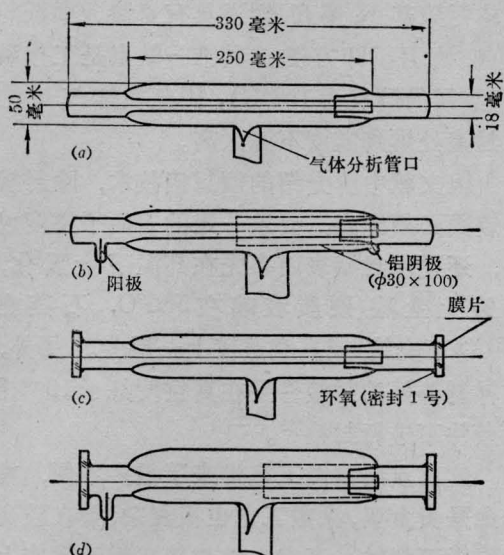


图 1 分析用氮-氮管示意图

(a) 既无电极又无腔片的完全玻璃的器件,两头被封死;

(b) 仅有铝阴极和钨杆阳极的器件;

(c) 两端管口用环氧与腔片密封在一起的器件;

(d) 完整的氮-氮管,既有电极又有环氧密封的腔片。

上述四种不同结构的氮-氮管,用三种不同的洗液清洗(玻璃洗液、金属洗液和 2% 的氢氟酸水溶液),在排气台上于 200~300°C 的温度下烘烤 4 小时,真空度达  $2 \times 10^{-5}$  托左右,充以 7:1 的氮氮混合气体,总气压为 36 毫米硅油柱。

每种结构做了 5~7 只分析样品管,充好气的分析样品管,送上海计量局用质谱仪作气体成分分析,其结果列于表 1。

从气体成分分析的结果可以看出:

(a) 全玻璃结构的器件,放出的杂质气体最少。说明三种清洗溶液,200~300°C 管壳烘烤去气可以作为常规器件的排气工艺。

表 1 氮-氮管气体成分分析结果

样品	杂		质		
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar
%					
a <sub>1</sub>	—	0.003	0.027	0.126	—
a <sub>2</sub>	—	—	—	0.040	—
a <sub>3</sub>	—	—	0.061	0.375	—
a <sub>4</sub>	—	0.019	0.009	0.041	—
a <sub>5</sub>	0.118	0.012	—	0.011	—
b <sub>1</sub>	0.002	0.003	—	0.028	—
b <sub>2</sub>	0.333	—	—	0.380	—
b <sub>3</sub>	0.797	—	0.042	0.780	—
b <sub>4</sub>	0.123	0.010	0.019	0.158	—
b <sub>5</sub>	0.234	0.047	0.074	0.484	—
b <sub>6</sub>	0.155	0.044	—	0.094	—
b <sub>7</sub>	0.039	0.007	—	0.060	—
b <sub>8</sub> *	0.036	0.032	—	0.051	—
b <sub>9</sub> *	0.072	0.006	—	0.011	—
c <sub>1</sub>	10.336	0.248	0.015	1.119	—
c <sub>2</sub>	2.502	0.829	0.169	0.636	—
c <sub>3</sub>	1.148	0.304	0.204	0.295	—
c <sub>4</sub>	1.408	0.312	0.227	0.299	—
c <sub>5</sub>	0.460	0.123	—	0.160	0.040
d <sub>1</sub>	0.103	0.036	0.018	0.128	—
d <sub>2</sub>	0.786	1.200	0.091	0.969	0.001
d <sub>3</sub>	1.911	0.400	0.070	0.817	—
d <sub>4</sub>	0.984	—	0.048	0.258	—
d <sub>5</sub>	0.173	0.037	1.307	0.490	—

a<sub>1</sub>~a<sub>5</sub> 为全玻璃器件; b<sub>1</sub>~b<sub>9</sub> 为玻璃+电极器件, c<sub>1</sub>~c<sub>6</sub> 为玻璃+胶封膜板器件, d<sub>1</sub>~d<sub>5</sub> 为完整的氮-氮管

\* 铝阴极高频去气。

(b) 玻璃加电极的器件,放出的杂质气体主要是 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>, 铝阴极的高频去气可以大大减少电极放气量。

(c) 玻璃加环氧封接腔片的器件杂质气体的含量最大,放出的杂质气体主要是 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 尤其是 H<sub>2</sub>。

(d) 完整的氮-氮管,放出的杂质气体主要也是 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>。

以上分析结果指出: 环氧有机粘结剂是主要的放气源,它大量放出 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 以及 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>。放出的 H<sub>2</sub>, 最高可达 10% 以上。有机粘结剂不是一种电真空材料,它不能通过严格的真空处理,如烘烤,使之不放气或少放

气。即使其组分中的 A 组和 B 组(密封一号)严格配方,在工艺过程中仍会因反应不够充分而会放出有害的气体。因环氧在烘烤温度下流动性甚好,如果腔片与管口配合不佳,环氧往往会渗入管内,这样,渗入管内的有机物质在放电作用下(如高能离子的轰击、紫外或真空紫外辐射的照射等)会老化、变质和放气。另外,有人指出,在潮湿的环境中环氧的密封性能变坏,在较高的湿度下封接很快会漏气<sup>[2]</sup>。因此为提高氦-氟管的寿命,我们认为很重要的一点是:或者革除环氧,用其他封接技术来代替胶封;或者杜绝环氧有机粘结剂暴露于放电中——使管口和腔片紧密配合,防止环氧渗入管中。国外商品氦-氟管的生产趋势是越来越多的厂家采用硬封(玻璃—玻璃封接和金属—玻璃封接)来代替传统的环氧胶封,使氦-氟管寿命成倍提高。

### 三、新的钢封技术和结果

关于光学窗口或腔片的封接,除光胶以外,主要有以下几种:静电封接<sup>[3~6]</sup>、钢封<sup>[7,8]</sup>、钎焊<sup>[9]</sup>、低熔点玻璃封接<sup>[2]</sup>以及 AgCl 封接<sup>[10,11]</sup>等。对于氦-氟管腔片的封接,其具体要求是:封接温度要求相当低,对于 ZnS 和 MgF<sub>2</sub> 介质膜板,封接温度最好不要超过 250°C;封接应该是可靠的,能承受 60~70°C 的工作温度;封接应是清洁的(因为 6328 埃的增益甚小),封好的器件在长期工作过程中不应放出有害杂气,污染工作气体;封接要求有一定的机械强度;封接工艺要简单、方便、可靠。

上述各种封接技术中,我们经过分析认为:对于氦-氟管,钢封是比较合适的。首先其封接温度较低,不需要在高温下进行封接,因而避免破坏膜板的光学质量;第二,钢本身比较柔软,硬度比 Pb 还小得多,可塑性好,此特性可以避免因封接件膨胀系数不一致而引起炸裂,故不要求封接件热膨胀系数

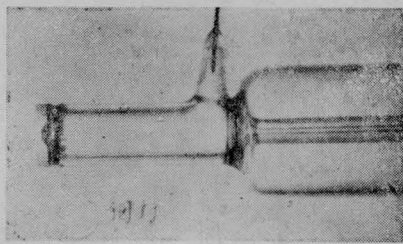
匹配;第三,钢对石英和玻璃有极强的化学亲和力,这保证封接具有良好的气密性;第四,钢是一种高真空材料,其蒸气压很低,在 540°C 高温下只有  $10^{-7}$  托量级,因此对工作气体污染甚小;第五,钢还具有氦渗透率低的优点,而且拆卸方便。其唯一缺点是工作温度低(钢的熔点为 157°C),因此在排气过程中封接处烘烤温度不能太高。

但文献中所介绍的钢封接技术,除封接件表面必须抛光,要求一定的表面平整度以外,还要求封接表面事先在高温下金属化,即镀上金漆(硬质玻璃在 560°C,石英在 750°C 下烧结)或真空蒸镀上一层金。另外,这样制备好的封接件要在真空度好于  $10^{-5}$  托的条件下进行封接<sup>[8]</sup>。

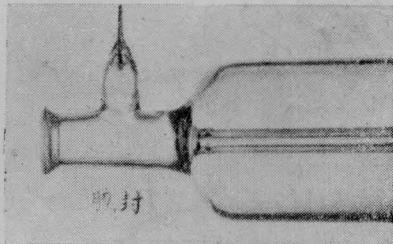
这两点给制作工艺带来了很大不便,首先金是贵金属,涂敷工艺也很复杂,要在较高的温度下烧结;真空中的封接更带来操作上的许多不便。我们试制成功一种简单、方便和可靠的钢封新技术。这一新技术没有上面提到的两个缺点,它不要求封接件事先涂敷金层,也不需要高真空条件下进行封接。

用新的钢封工艺做成的氦-氟激光管,对其气体成分尚未做仔细的质谱分析。但我们已初步用单色仪比较检查了环氧胶封和钢封氦-氟管(见图 2)的放电光谱,发现所有被检验的环氧胶封管,在其发光光谱中都出现氢的 H<sub>α</sub>(6563 埃)和 H<sub>β</sub>(4861 埃)谱线,只不过强弱不同而已。那些从排气台上封离不久能够正常出光的管子,这两条谱线比较弱,而那些使用时间较久已不出光的管子,这两条谱线很强,甚至比氦和氟的谱线还强。钢封和胶封管在 H<sub>α</sub> 附近的光谱示于图 3。这说明环氧胶封管子大量放出氢气而钢封管中不存在放氢气的现象。我们还打算做其他放气杂质的光谱检验工作。

用新的钢封工艺封接了几支氦-氟激光管,其中一支全长 330 毫米(毛细管长 230 毫米),单模输出功率最高达 4 毫瓦。从 1977 年



(a)



(b)

图2 钢封(a)和环氧胶封(b)氦-氖管

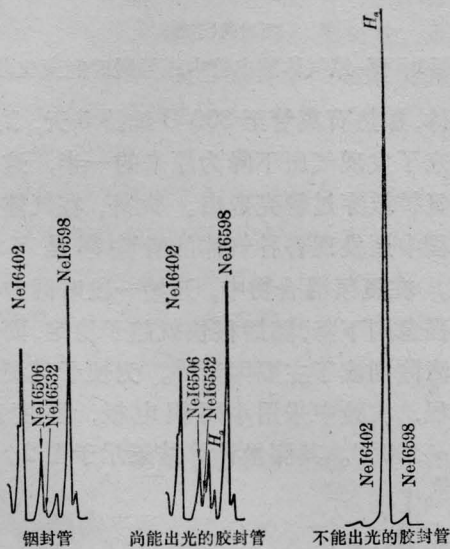


图3 钢封和环氧胶封氦-氖管放电光谱的比较

11月开始每天24小时连续点燃至今功率基本保持不变,最佳电流也基本上没有变化,放电颜色仍与新的一样,寿命已超过5000小时,目前寿命试验仍在继续中。另一支全长330毫米的管子,最高功率也达3.3毫瓦,由于铝

电极太短,表面处理不当(腐蚀太严重),点了近500小时以后,电极端部因溅散发黑而停止点燃,但至今放电颜色正常,输出功率也没有什么变化。

在这以前,我们曾在较为严格的工艺条件下做了两支全长370毫米环氧胶封的氦-氖管。开始输出功率也很高,一支最高输出功率达3.6毫瓦,另一支为2.5毫瓦(毛细管全长250毫米)。在作寿命试验时也一天24小时连续点燃。这两支管子功率开始就急剧下降,不到40天(约1000小时)就基本上不出光了。我们认为这是由于环氧放气所致。

总之,我们的工作表明,环氧有机粘结剂是氦-氖管的主要放气源,是影响氦-氖管寿命的主要因素;新的钢封工艺,革除了环氧,使氦-氖管的寿命有了显著的提高。

#### 参 考 文 献

- [1] W. P. Kolb; *IEEE J., Quant. Electr.*, 1975, **QE-11**, No. 1, 374.
- [2] Takashi Shimada *et al.*; *Tosiba Rev.*, 1976, No. 105, 40~43.
- [3] B. Smith; *IEEE J., Quant. Electr.*, 1973, **QE-9**, No. 5, 546~548.
- [4] B. Smith; *IEEE, Conf. Record of 1970 conf. on Electron Devise Technique*, 1970, 157~160.  
中文见《电子管技术》, 1972, No. 5, 22.
- [5] G. Wallis, D. I. Pomerantz; *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**, No. 10, 3946~3949.
- [6] G. Wallis, D. I. Pomerantz; *IEEE, Conf. Record of 1968 ninth Conf. on Tube Technique*, p. 85.
- [7] “国外氦-氖激光器件技术进展”, 中国科学技术情报研究所, 1973年11月。
- [8] U. Hochuli P. Haldmann; *Rev. Sci. Instr.*, 1972, **43**, No. 8, 1088~1089.
- [9] B. Г. Борисова и др.; *ОМП*, 1974, № 9, 36~39.
- [10] R. W. Roberts *et al.*; *Rev. Sci. Instr.*, 1967, **38**, No. 8, 1105~1107.
- [11] G. Martin; *Rev. Sci. Instr.*, 1963, **34**, No. 6, 707.