中国:最完 第13卷 第5期

CO₂激光器早期过程的直接质谱诊断

王欲知 刘建生 (成都电讯工程学院)

提要:用特殊工艺制作了一个平面型玻璃微小孔(孔径 10~20 µm),配合抽速为 4501/s的涡轮分子泵,实现高达7个数量级的差分效果。对 300 mm 波导型 CO₂ 气体激光管及 800 mm 普通 CO₂ 气体激光管,进行早期过程的直接质谱诊断,得到了 一系列结果。

Direct analysis of gas components in CO₂ lasers during their early working period

Wang Yuzhi, Liu Jiansheng (Chendu Institute of Radio Engineering)

Abstract: An extremely small hole of about $10 \sim 20 \,\mu$ m in diameter was made in a glass plate with special technology. A differential action of seven orders in pressure ratio was achieved with this hole and a turbo-molecular pump of 4501/s. Using this system, direct analysis of gas components in 300 mm wave guide CO₂ lasers and 800 mm normal type has been performed during their early working period. Some results are presented.

一、引 言

CO₂气体激光器在放电激励时,包含着 气体成份的分解、复合、电离、激发、辐射、迁 移、扩散、分离等多种过程,情况极其复杂。 国内外学者采用光谱、质谱等现代测试手段, 以确定放电时组份的变化,并研究这种变化 对激光器稳定性、增益、输出功率、寿命的影 响^[1]。然而,迄今为止,并没有得出适合于各 种场合的普遍性规律。

1967年, J. A. Macken 等发表了关于

CO₂激光器中等离子体化学平衡的第一篇论 文^[33], 1969年, Corrin和 Corrigan报道了 电子碰撞 CO₂引起的分解速率^[33],同年苏联 学者 Gasilevich等人^[43]报道了在大体积放电 管中,放电导致的化学平衡仅需几秒钟,若体 积更小,则平衡时间更短。文献[5]指出,CO₂ 分解过程是多样化的,不仅有基态 CO₂的分 解,同时也有 CO²离子与电子碰撞复合分 解;以及多步碰撞分解,还指出 CO₂分解过 程有吸附电子的现象发生。

以上的实验研究都是采用流动气体系 收稿日期: 1985年2月12日。 统。1970 年 Karube 和 Yamaka^[6] 发表了 用金属阀门做为进样工具,对封闭型 CO₂ 激 光器的研究结果。

1972年, Austin 和 Smith 利用 飞行时 间质谱仪对放电管阴极区进行取 样测试^[77]。 1976年, Shield测定了 CO₂ TEA 激光器充 以 CO₂/N₂/He/O₂/CO/H₂/H₂O 放电时所产 生的负离子。

在国内方面,金蕊文采用了玻璃小泡取 样的办法对激光管气体成份做了分析^[8]。但 这种方法的局限性及误差是很大的。本课题 组于 1983 年开展直接抽样分析的工作,本文 报道所取得的一些结果。

二、实验装置

实验装置如图1所示。采用国产ZLS-150 四极质谱仪做为分析工具,抽气系统由一抽 速为4501/s的涡轮分子泵及前级真空泵 组成。由一特制的平面型玻璃小孔(孔径 10~20μm)串于分子泵与激光管之间,形成 差分效果。由于孔径很小,一级差分就已足 够保证四极场规管的工作条件。涡轮分子泵 的抽速对气体种类的依赖关系很小^[50],即其 质量歧视效应很小,这有利于保证分析精 度。



实验中采用的激光管是成都红旗玻璃厂 的 800 mm CO₂ 激光管, 是定型产品, 在阳极 端与阴极端设有旁支管, 以便抽样; 另一种管 是成都电讯工程学院制作的 300 mm 波导型 CO2 激光管。

这个抽样系统具有下述特点:

(1) 由于小孔很小,分子泵抽速又较大, 故能获得高达7个数量级的差分效果。试验 时,高压强端曾处于大气压条件下,四极场规 管仍能工作,此时规管内约为10⁻⁴Torr的压 强。当高压端为50~100Torr时,规管内为 10⁻⁵Torr以下。

(2)由于抽取气体量很少,故能连续进行分析而不导致管内气体总压过快降低。图 2表示 CO₂、CO和 He 三种 气体的 谱峰随时间的变化。可见对 1~2小时内的早期等离 子体化学的研究,是可以连续抽样鉴别的。



图 2 CO₂、CO 和 He 谱峰随时间的变化 (300 mm 波导管; Pa=10 Torr)

(3)除了四极场规管,原则上亦可采用 任何一种气体分析器。

(4)通过小孔的气流状态是复杂的。但因是一级差分,进气端压强高,不属分子流状态,最可能是粘滞流状态和湍流状态,即集团性流动占优势,这比起分子流状态,质量歧视效应要小些。

(5) 涡轮分子泵抽速与气体种类基本无 关^[9],避免了又一个质量歧视效应。

三、实验结果及其解释

实验时,可从阴极、亦可从阳极取样。一般从阴极取样,需要比较时,可从阳极取样。

CO₂激光器中,常用气体是CO₂—N₂— He--Xe 或 CO₂—CO—He--Xe。在研究混 合气体之前,先分别研究了 CO₂、CO 的等离 子体化学特性。

(1) 纯 CO2, 阴极取样

通常认为 CO₂ 激光器功率下降、寿命终 了都是 CO₂ 的分解所致。图 3 示纯 CO₂ 在 放电时的分解情况。由图可知,在实验的条 件下, CO₂ 的分解是很剧烈的,分解度接近 80%,与 Buser 等人的结果相一致^{[53}]。



图 3 纯 CO₂ 放电时各个谱峰之变化 (300mm 波导管; P_{CO2}=9.8 Torr; I=7 mA)

按照离解方式: $CO_2 + e \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2 + e$

可得:

$$n_{\rm CO_2}(t) = n_{\rm CO_2}(o)e^{-k_f m_e t}$$
 (1)

$$k_{f} = \frac{1}{n_{e}t} \ln \frac{n_{CO_{s}}(o)}{n_{CO_{s}}(t)}$$
(2)

式中 nco,为 CO₂分子数密度, n_e为电子数密度, k_f为速率常数。由(1)可以定出 k_f。式中

$$n_e = j_e / v_e e \tag{3}$$

*je*为电流密度, *ve*为电子的漂移速率, 其值可由[9]查得。但由此定出的 CO₂ 变化的理

论曲线与实验并不完全符合。这主要是由于 分解的同时还存在下面的复合过程的缘故:

$$\operatorname{CO} + \frac{1}{2} \operatorname{O}_2 \xrightarrow{k_r} \operatorname{CO}_2$$
 (4)

kr 为复合速率系数。

由图 3 可见,大约经过 10 min,分解与 复合就已完达到平衡。在平衡时有

$$\frac{dn_{\rm CO_2}}{dt} = -k_f n_{\rm CO_2} n_e + k_r n_{\rm CO} n_{\rm O_2}^{\frac{1}{2}} = 0 \quad (5)$$

故得

$$k_r = k_f \, n_{\rm CO} \, (t = \infty) \, n_e / n_{\rm co} \, (t = \infty) n_{\rm O_s}^{\frac{1}{2}} \, (t = \infty)$$
(6)

由此可定出 kr。

(2) 纯 CO, 阴极取样

纯 CO 在激光管内放电时, 谱峰 的 变化 如图 4 所示。由图可知, 放电导致 CO 减少, 减少量约为15%; CO₂ 在放电过程逐渐出现, 增大到接近 8%(均以峰高计)。放电过程中 有 CO₂ 出现, 表明有下述反应存在;

$$CO \longrightarrow C + O$$
 (7)

$$O + CO \longrightarrow CO_2$$
 (8)

由上面反应知道,在 CO 放电过程中,有碳元素产生,这将造成管壁及气体的污染。

(3) CO₂—CO—He—Xe 混合气体, 阴 极取样与阳极取样

CO₂—CO—He—Xe 是目前国内外 CO₂ 激光器中较多用的填充气体,研究此种组份 气体在激光器工作过程中的变化情况,具有 典型意义。为充分揭示其过程,用 300 mm



波导激光管进行了阴极取样与阳极取样的比较,结果如图 5 所示。



图 5 混合气体放电时 CO₂分解的曲线 (CO₂:CO:He:Xe=1.2:2:6:0.2; *I* 数 = 8 mA)

从图中曲线可以观察到 CO₂ 有浓集于 阳极, O₂ 有积集于阴极的倾向。但因两种取 样结果差异不算太大, 尚难于做出肯定结论。 为进一步探明机制, 特再采用 800 mm 通常 的 封 闭 型 CO₂ 激 光 管, 做 放 电—停止 放 电一放电—停止放电实验。

在封闭型 CO₂ 气体激光管中,均采用回 气管与储气套相通的办法来克服放电过程的 "电泳"现象,降低由此而引起的压强差。但 这仅能消除总压强差,并不能消除分压强差,即 消除了 Electrophoresis 效应,没有消除 Cataphoresis 效应^[11]。因质谱诊断能扫出质 谱图,故若存在任何 Cataphoresis 效应,则 这个实验程序当能有所反映。图 6 示所得结 果,同一图上绘出阳极取样与阴极取样的曲 线,每一过程持续 15 min。

从图中曲线可见,在第一次放电、停止 放电周期,阳极取样与阴极取样基本上相似。 但在重新放电、停止放电过程,两者表现迥 异,阴极取样时 CO₂减少,CO 增加,O₂略有 增加,停止放电阶段则基本不变。这是与第 一周期基本相似的。阳极取样则表现特殊,





CO显著减少, O₂亦有减少, 但 CO₂ 明显 增加。停止放电时, CO 回升, O₂ 亦 回升, 但 CO₂ 下跌到近于原值。这个实验我们重复进行多次,都得类似结果。

这个实验揭示了:由于存在电分离 (Cataphoresis)现象,气体激光管中的粒子分 布是不均匀的,并且放电与停止放电时有粒 子的重新分布现象。同时,亦说明了取样位 置有重要影响。

由于多种过程存在,对封闭型激光管的 质谱诊断研究,尚有大量工作可作。上面的 实验结果仅仅是个开始。

此外,我们还拟逐步开展下列工作:(1) 在平面微小孔上设一开关装置,避免管内气 体连续损失,这就有可能研究长期过程,即寿 命过程;(2)对小孔的气流特性特别是质量歧 视效应进行全面的研究,以便做为修正的依 据;(3)对气体成份的分析技术,发展成为半 定量或定量的。

对中国科学院科学基金委员会的资助谨 (下转第 262 页) 虑。在高入射强度下,可以利用相邻级的相 反效应来避免之。

多光子电离是一比较复杂的效应,影响 比较严重时,可以完全破坏混频的条件。实 验和理论的出入比较大。在采用碱金属进行 UV 段波长的产生时,这一效应具有显著影 响。采用碱土金属时,由于相对稳定,在入射 强度不高时这一效应并不显著。

二聚体效应只对碱金属比较重要,采用 碱土金属和惰性气体,可以不考虑这一效应。

从上面的讨论可以看出,在进行非线性 四波混频产生 VUV 相干辐射时,主要的限 制过程是吸收及其相关的非线性折射率的影 响。在考虑最优工作条件时,应计及这些限 制过程。C·R. Vidal 曾建议,可以在计及所 有的限制过程的影响后再进行位相匹配^[17]。

参考文献

- [1] G. H. C. New, J. F. Ward; Phys. Rev. Lett., 1967, 11. 556.
- [2] P. N. Butcher, Nonlinear Optics Phenomena, Ohio State Uni. Columbus Ohio, 1965, p. 75.

- [3] J. A. Armstrong, J. J. Wynne; Phys. Rev. Lett., 1974, 33, 1183.
- [4] U. Fano; Phys. Rev., 1961, 124, 1866~1878.
- [5] R. T. Hodgson et al.; Phys. Rev. Lett., 1974, 32, 343.
- [6] M. Matsuoka; Opt. Commun., 1975, 15, 84~86.
- [7] R. Hilbig, R. Wallenstein; Opt. Commun., 1983,
 44, 283., R. Wallenstein; Opt. Commun., 1980,
 33, 119., R. Hilbig, R. Wallenstein; Appl. Opt.,
 1982, 21, 913.
- [8] 赵理曾,聂玉昕;《量子电子学》,1984,1, No. 4, 217.
- [9] C. R. Vidal, J. Cooper; J. Appl. Phys., 1969, 40, 3370.
- [10] G. C. Bjoklund; IEEE J. Quant. Electr., 1975, QE-11, 287~296.
- [11] S. E. Harris, R. Miles; Appl. Phys. Lett., 1971, 19, 385.
- [12] G. C. Bjoklund; Appl. Phys. Lett., 1976, 29, 729.
- [13] D. M. Bloom et al.; Appl. Phys. Lett., 1973, 22, 301.
- [14] E. A. Stappaerts et al.; IEEE J. Quant. Electr., 1976, QE-12, 330~333.
- [15] S. E. Harris, D. M. Bloom; Appl. Phys. Lett., 1974, 24, 229.
- [16] H. Puell, C. R. Vidal; Opt. Commun., 1975, 27, 165~170.
- [17] C. R. Vidal; Appl. Opt., 1980, 19, 3897.

(上接第280页)

致谢意。本工作得到张义德、李军建同志的 协助,一并致谢。

参考文献

- J. M. Austin, A. L. S. Smith; J. Phys. D: Appl. Phys., 1972, 5, 468~475,
- [2] J. A. Macken et al.; Bull. Am. Phys. Soc., 1967, 12, 669.
- [3] Corrin, S. J. B. Corrigan; J. Chem. Phys., 1969, 50, 2570~2574.
- [4] Gasilevich E. S. et al.; Soviet Phys-Technical Physics, 1969, 14, 86~91.
- [5] R. G. Buser, J. J. Sullivan; J. Appl. Phys.,

以約8%中36日前的,梁魚和散魚發应交替占主导地位。在一般的実验条件下,只要入别对导地位。在一般的实验条件下,只要入别对来不得高(比如小于10°W),实际可以不考

1970, 41, No. 2, 472.

- [6] Karube, Eiso Yamaka; J. Appl. Phys., 1970, 41, 2031~2042.
- [7] Austin J. M., A. L. S. Smitn; J. Phys. D: Appl. Phys., 1972, 5, 468~475.
- [8] 金蕊文; «四川激光», 1980, No. 4.
- [9] 王欲知; 真空技术, 1980年, 四川人民出版社, p. 259.
- [10] Smith A. L. S., J. M. Austin; J. Phys. D: Appl. Phys., 1974, 1, 314~322.
- [11] Merle N. Hirsh, H. J. Oskam; Gaseou Electronics,
 1, Electrical Discharges, Academic Press, 1978,
 Opt. 2, Part 2.3 & 2.4.

出的影响是根据观的。 概要减小双光子吸收,又要利用共振等 他可以走进便对去共振束 203 编商共行