

# 无 He 横流连续 CO<sub>2</sub> 激光等离子体化学反应 对输出稳定性的影响

薛 静\* 袁 妍 唐宗化 龚志伟 丘军林

(华中理工大学激光研究所, 武汉)

## Influence of plasma chemical reactions on output stability of helium-free TF CW CO<sub>2</sub> lasers

Xue Jing, Yuan Yu, Tang Zonghua, Gong Zhiwei, Qiu Junlin

(Laser Institute, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan)

**提要:** 本文研究了等离子体化学反应对无 He 横流连续 CO<sub>2</sub> 激光器输出稳定性的影响, 测定了各种工作气体及其各种条件下的 CO<sub>2</sub> 分解, 对加 He 和加 Ar 时输出稳定性不同的原因进行了分析, 并对杂质气体的影响进行了研究。

**关键词:** 无 He 横流 CO<sub>2</sub> 激光器

### 一、引 言

影响 CO<sub>2</sub> 激光器功率输出稳定性的因素很多, 其中工作物质 CO<sub>2</sub> 的分解和放电参量(放电电流、阻抗)的变化是主要原因, 它涉及激光放电时等离子体的化学反应过程。

迄今为止, 国内外有关 CO<sub>2</sub> 激光器受等离子体化学反应影响的研究, 均针对有 He 情况。实验表明, 加 He 和加 Ar 时, 激光器的输出稳定性有较大差异。我们在 MGL-84 型无 He 横流连续 CO<sub>2</sub> 激光器上, 对使用 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-He(Ar) 几种混合气体及其不同配比时的 CO<sub>2</sub> 的分解进行了检测分析, 同时还进行了含有一定量杂质气体的运行实验, 以研究等离子体化学反应对输出功率、电光效率和放电的影响。

### 二、实验装置与实验结果

采用 103 型气相层析仪检测激光器的气体成分。实验时, 用高纯氢作载气,  $\phi 4 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm} \times 2$  两不锈钢柱串联作层析柱, 担体采用 GDX-105 型高分子小球和 5A 分子筛。每次进样 60  $\mu\text{l}$ , 仪器最小检测量 1.0%, 实验结果相对误差为 1.0~5.0%。

在 MGL-84 型激光器上, 我们对 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-He(Ar) 三种混合气体的 CO<sub>2</sub> 分解进行了检测,

结果列于表 1, 其中 [ ] 表示气体  $\mu$  的浓度,  $f$  表示 CO<sub>2</sub> 的分解度, 定义为  $f = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \times 100\%$ 。采样条件也分别列于表中, 这时的 CO<sub>2</sub> 分解已趋于平衡, 变化很小。

表 1

| 检测量                                       | 气体组分及状况   |  |  |
|---|---|--|--|
|   | CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -He<br>1-7-20<br>90 Torr<br>920 W 连续运<br>行 100 分钟 | CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub><br>1-9<br>45 Torr<br>900 W 连续运<br>行 120 分钟 | CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar<br>1.5-10-10<br>62 Torr<br>920 W 连续运<br>行 150 分钟 |
| 初始 [CO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub><br>(%) | 3.57  | 10.00  | 6.98   |
| [CO]<br>(%)                               | 0.67  | 1.75   | 0.72   |
| 分解度 $f$<br>(%)                            | 18.80   | 17.53  | 10.32  |

图 1 和图 2 分别是 CO<sub>2</sub> 分解度  $f$  随放电时间  $t$  和输出功率  $P_0$  的变化曲线。

可以看到, 三种混合气体中 CO<sub>2</sub> 的分解度为:

$$f_{\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}} \approx f_{\text{CO}_2\text{-N}_2} > f_{\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}}$$

CO<sub>2</sub> 分解对输出有显著影响, 这已从实验得到证实。如果采用 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-He 混合气体, 功率随放电时间单

\* 现在武汉华中师范大学物理系工作。

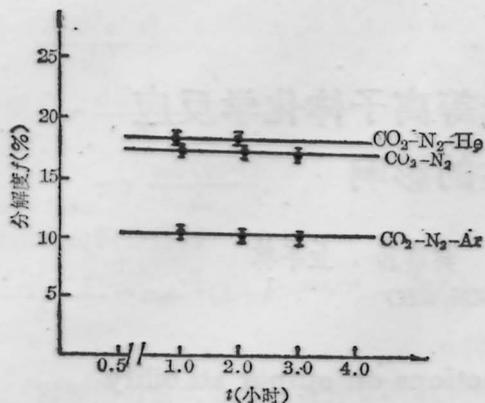


图1 分解度  $f$  与放电时间  $t$  的变化关系曲线

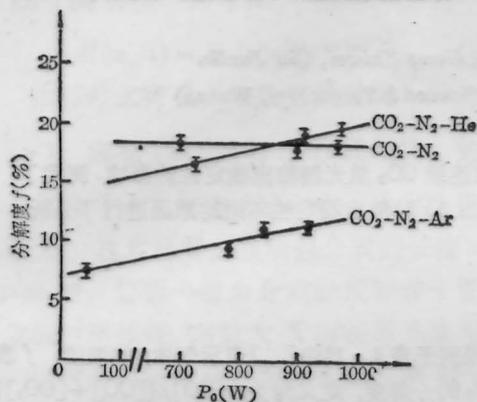


图2 分解度  $f$  与输出功率  $P_0$  的变化曲线

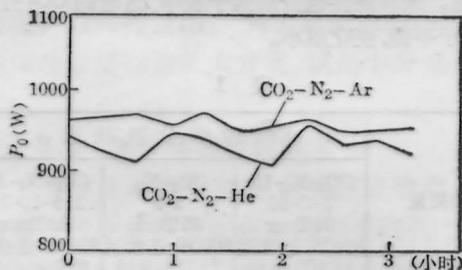
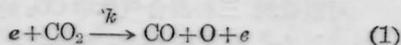


图3 输出功率  $P_0$  的时变曲线

调下降(见图3), 输出稳定性较  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$  或  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  低得多, 为维持一定的输出功率, 必须每隔一定时间升高一次放电电压。表1中  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$  的分解几乎是  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$  的两倍, 可见  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$  较  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$  输出稳定性差。

由  $\text{CO}_2$  的电子碰撞分解反应, 可推出分解度  $f$  的解析式



假设

1. 腔内气体达到  $\text{CO}_2$  分解平衡时, 分解度和放电区内的分解度相同。

2. 存在一特征时间  $t_0$ , 使得放电区内

$t \leq t_0$  时, 分解速率为常数  $k$

$t > t_0$  时, 分解达到平衡, 净分解为零,  $k=0$ , 由此得:

$$\frac{d}{dt} [\text{CO}_2] = \begin{cases} -kn_e[\text{CO}_2] & t \leq t_0 \\ 0 & t > t_0 \end{cases} \quad (2)$$

其中,  $k$  为反应速率常数,  $n_e$  为电子密度。设初始  $\text{CO}_2$  浓度为  $[\text{CO}_2]_0$ , 求解(2)、(3), 并代入  $f = [\text{CO}] / \{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]\} \times 100\%$ ,  $[\text{CO}] + [\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_0$ , 可得到:

$$f = \begin{cases} 1 - e^{-kn_e t} & t \leq t_0 \\ f_0(\text{常数}) & t > t_0 \end{cases} \quad (4)$$

以  $k = 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $n_e = 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{[5]}$  代入, 可求出放电区内  $\text{CO}_2$  达到分解平衡的特征时间  $t_0$  为 ms 量级。电子密度增高, 分解度  $f$  也将随之升高。

实验没能观察到  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  的  $\text{CO}_2$  分解随输出功率的明显变化,  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  从开始放电到放电参量稳定的时间非常短, 一般小于十分钟, 而  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He(Ar)}$  达到基本稳定至少需要半小时。

表2是不同气压以及不同气比  $\text{CO}_2:\text{N}_2$  的检测结果。

表 2

| 气比                       | 检测量      | 气 压     |         |         |
|--------------------------|----------|---------|---------|---------|
|                          |          | 45 Torr | 52 Torr | 55 Torr |
| $\text{CO}_2:\text{N}_2$ | [CO] (%) | 2.09    | 2.05    | 1.98    |
|                          | 1:8      | $f$ (%) | 18.84   | 18.44   |
| $\text{CO}_2:\text{N}_2$ | [CO] (%) | 1.75    |         |         |
|                          | 1:9      | $f$ (%) | 17.53   |         |

$\text{CO}_2$  的分解是一个体积增加反应, 由化学平衡移动原理可知, 增加混合气体压力以及减少  $\text{CO}_2$  比例, 平衡时的  $\text{CO}_2$  分解度将会降低。

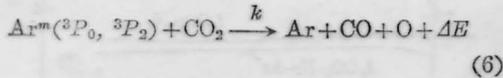
### 三、 $\text{CO}_2$ 分解机制的分析

$\text{CO}_2$  分解主要是由电子碰撞引起, 基态  $\text{CO}_2$  的分解能为  $5.5\text{eV}^{[1]}$ 。连续  $\text{CO}_2$  激光器的电子平均能量一般在  $1.0 \sim 2.0\text{eV}$  之间<sup>[2]</sup>, 远小于分解能。可见使  $\text{CO}_2$  发生分解的电子必定是处在电子能量分布尾部的高能电子。

He 在  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$  混合气体中电离电位较高, 故对低能电子分布影响不大, 但对高能电子分布有影响。混合气体加入 He 以后, 电子温度  $T_e$  升高, 这表明加 He 使得电子与气体粒子碰撞电离的几率下降, 高能电子比例增加。而  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$  混合气体中,

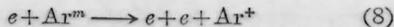
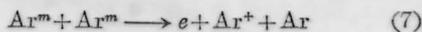
由于 Ar 电离电位较低, 放电中将大量参加电离, 故加 Ar 并不显著增加高能电子数, 仅对低能电子分布有影响。

氩的亚稳态  $Ar^m(^3P_0, ^3P_2)$  与  $CO_2$  发生碰撞分解的速率也很高。



速率系数  $k=5.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [6], 可是由于  $Ar^m(^3P_0, ^3P_2)$  的总破坏速率  $C_d$  很高 ( $>10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), 故碰撞特征时间  $[k_{Ar^m} \cdot v_{Ar^m}]^{-1}$  较  $[k_{n_2} \cdot n_2]^{-1}$  小得多,  $CO_2-N_2-Ar$  中仍以电子碰撞分解为主。

$CO_2-N_2$  中不含 He 和 Ar, 且  $N_2$  比例较高 ( $CO_2:N_2=1:8$ ), 故情况有所不同。混合气体  $CO_2-N_2$ 、 $CO_2-He$ 、 $N_2-He$ 、 $CO_2-N_2-He$  中,  $CO_2-N_2$  的电离系数 ( $\alpha_i/P$ ) 最低, 且  $N_2$  比例增加时,  $\alpha_i/P$  单调下降。因此  $CO_2-N_2$  较  $CO_2-N_2-He$  难电离, 并导致较高的高能电子含量。与  $CO_2-N_2-Ar$  相比, Ar 的电离电位虽然较  $N_2$  略高 (Ar 15.76 eV,  $N_2$  15.58 eV), 但 Ar 的亚稳激发能级只有 11.6 eV, 且亚稳  $Ar^m$  可以经下列反应电离



反应速率为  $(10^{-7} \sim 10^{-6}) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [2], 因此  $CO_2-N_2$  中的高能电子较  $CO_2-N_2-Ar$  多, 与  $CO_2-N_2-He$  相当。它们的  $CO_2$  分解度之间的关系为

$$f_{CO_2-N_2-He} \approx f_{CO_2-N_2} > f_{CO_2-N_2-Ar}$$

加大输出功率时, 放电电流 (电子密度) 也增加, 高能电子数也随之增加, 故  $CO_2$  分解有一定上升; 提高工作气压, 则平均自由程  $\lambda_e$  减小, 高能电子的比例将下降, 故  $CO_2$  分解下降。

减少高能电子数的有效方法是加入低电离电位的物质。例如, 三正丙胺、三正丁胺以及二甲苯等[3, 4]。

#### 四、等离子体化学反应的影响

本文重点讨论杂质气体的放电产物对无 He 连续  $CO_2$  激光器的增益、效率、输出功率和稳定性的影响。

##### 4.1 CO 的影响

有 He 运行时, 由  $CO_2$  分解引起的输出功率下降很严重 (见图 3), 为维持输出稳定, 需加入相当数量的 CO, 同时, CO 有益于抑制由负离子引起的放电附着不稳定。

然而实验发现, 以 Ar 代 He 运行时, 加入 CO 并未显示优越性。CO 含量高于 2.0% 以后, 电光效率反略有下降 (见表 3 和图 4), 原因之一是因为能量

小于 1 eV 的电子对 CO 的振动激发截面很大, 大量加入 CO 降低了  $CO_2(00^1)$  的激发效率。以 Ar 代 He 运行,  $CO_2$  分解大为下降, 故 CO 主要是影响放电阻抗, 而对输出稳定性无显著改善。

表 3

| 加入气体 %    | 气压      | 放电电压   | 第一排针电流 | 第二排针电流 | 第三排针电流 | 输出功率 $P_0$ (W) | 效率 %  |
|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|----------------|-------|
| $O_2$     | 76 mbar | 3400 V | 0.79 A | 1.21 A | 1.17 A | 949            | 11.79 |
| $O_2$ 1.3 | 76 mbar | 3400 V | 0.67 A | 1.04 A | 1.00 A | 907            | 12.50 |
| CO        | 60 Torr | 3200 V | 0.85 A | 1.28 A | 1.21 A | 1087           | 14.10 |
| $CO$ 2.5  | 60 Torr | 3200 V | 0.99 A | 1.50 A | 1.46 A | 1072           | 12.75 |

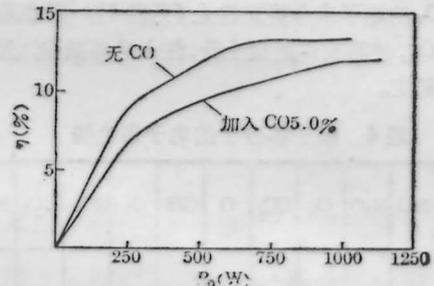


图 4  $CO_2-N_2-Ar$  加入 CO 前后的  $\eta-P_0$  曲线

##### 4.2 $O_2$ 的影响

$O_2$  仅对放电有影响, 并由此影响激光器的输出及稳定性。实验发现, 加入  $O_2$  后放电阻抗显著升高, 电流下降。若维持放电电压不变, 可发现输出功率因注入功率的减少而下降。同时, 加入  $O_2$  使得负离子浓度升高, 放电稳定性下降, 输出涨落加大 (图 5)。并且当  $O_2$  含量达到 1.5% 时 (62 Torr 中, 等效空气分压 4.5 Torr), 放电极易起弧。实验还发现, 加入  $O_2$  后, 使电光效率提高了 1.0% 左右 (见表 3)。

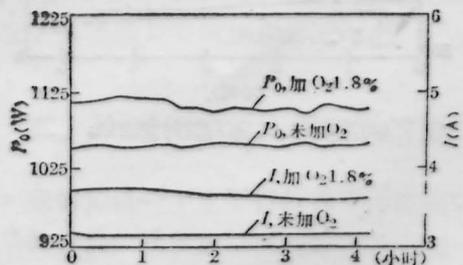


图 5  $O_2$  对功率  $P_0$ 、电流  $I$  的影响 (1.1 kW 附近)

### 4.3 H<sub>2</sub>O的影响

我们用 3A 分子筛制成干燥塔, 让气体流经于燥塔脱水后再充入激光器内, 3A 分子筛可使气体含水量降至 ppm 量级。这时起弧注入功率提高 1 kW 以上, 从 7.5 kW 提高到 8.7 kW 左右。

H<sub>2</sub>O 对 CO<sub>2</sub> 激光能级的碰撞弛豫速率影响很大, 并导致放电热不稳定。假定 H<sub>2</sub>O 对 CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>v<sub>3</sub>) 的振动弛豫常数  $k=4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [5], 实验室内  $T=300 \text{ K}$ , 相对湿度 0.8~0.9 时, 空气中水重量比达到 2.0% 左右, 这时可算出 60 Torr 工作气体漏入 5 mbar 湿空气, 即可使振动弛豫时间  $\tau$  和气体在放电区滞留时间相当。激光器只能维持 600~700 W 输出, 效率很低, 注入再大则起弧。

### 4.4 氮氧化物(NO<sub>x</sub>)的影响

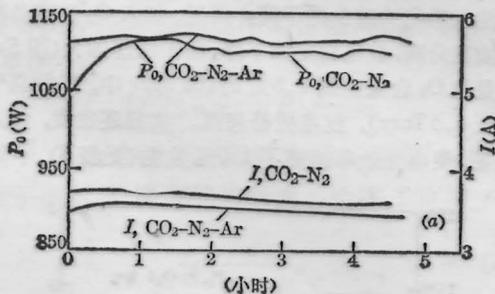
氮氧化物是 N<sub>2</sub> 及其分解产物 N 与 CO<sub>2</sub> 分解产物 O 的二次产物。N<sub>2</sub>O 对 CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>1) 有猝灭作用, 因为 N<sub>2</sub>O 与 N<sub>2</sub>(XΣ<sub>g</sub><sup>+</sup>v=1) 之间的反应是谐振的[2]。N<sub>2</sub>O 积累到一定含量, 激光器增益将下降。

NO<sub>2</sub> 的电子亲和势非常大(见表 4), 易生成负离子 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 使得放电阻抗上升, 注入功率减少, 且使放电不稳定。

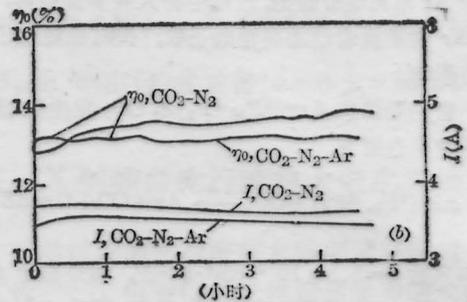
表 4 原子和分子的电子亲和势

| 种类        | NO    | N <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | O     | OH    | O <sub>3</sub> | CO <sub>3</sub> | NO <sub>2</sub> | NO <sub>3</sub> |
|-----------|-------|------------------|----------------|-----------------|-------|-------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 电子亲和势(eV) | 0.030 | 0.260            | 0.501          | 1.221           | 1.461 | 1.832 | 2.072          | 2.823           | 3.103           | 3.7             |

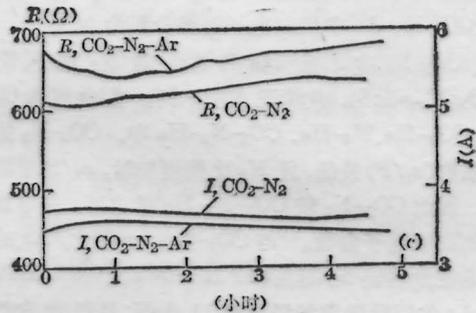
NO 的电离电位很低(9.27 eV), 少量 NO 将使放电易于起辉, 且微量的 NO 可提高电光效率[6], 因为 NO 一定程度上提高了电子密度  $n_e$ 。但 NO 含量



(a) 功率  $P_0$ (电流  $I$ ) 的时变曲线;



(b) 电光效率  $\eta$ (电流  $I$ ) 的时变曲线;



(c) 放电阻抗(电流  $I$ ) 的时变曲线

图 6

升高时, 将转化为 N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub> 又影响了激光器的放电和增益。

实验中发现, 激光器效率在最初运行数小时是缓慢上升的(见图 6)。这可认为是 NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub> 同时作用的结果(CO、H<sub>2</sub>O 的影响已排除), NO<sub>x</sub> 平衡时其影响方停止。

### 参 考 文 献

- 1 R. G. Buser et al., *J. Appl. Phys.*, **41**(7), 472~479 (1970)
- 2 G. 贝克菲等著, “激光等离子体原理”(上海科技出版社, 1981)
- 3 C. H. Brito, *J. Appl. Phys.*, **52**(2), 612~613 (1981)
- 4 V. V. Apollonov et al., *Sov. J. Quant. Electr.*, **15**(1), 1~3(1985)
- 5 “激光”(大能量 CO<sub>2</sub> 激光器专辑), 第六集, 科技文献出版社重庆分社
- 6 A. L. S. Smith, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-11**(7), 335~340(1975)

(收稿日期: 1987 年 8 月 19 日)