

文章编号: 0258-7025(2009)06-1407-04

用于电激励 HF/DF 化学激光器的 F 原子 流量检测新方法

罗 威 李文煜 王红岩 张煊喆 周 琼 郭 倩 陈景春

(国防科学技术大学光电科学与工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要 介绍了一种名为滴定 HF 吸收法的新方法,即利用电激励单谱线 HF 激光器的(0-1)振转谱线,检测滴定产物 HF 分子的吸收强度变化,得到滴定气体(氢气)流量与 F 原子流量对应关系的方法。用此方法分别测量了在不同 NF_3 流量、不同探测谱线时,一台电激励 HF/DF 化学激光器正常工作时的 F 原子流量,发现低转动态谱线的吸收更为强烈,1 个 NF_3 分子解离出 1.0~1.1 个 F 原子。分析了透射率与 HF 分子浓度及温度的关系,对影响测量精度的原因进行了分析并提出相应对策。实验结果显示滴定 HF 吸收法是一种简单实用的 F 原子流量检测方法。

关键词 化学激光器; F 原子流量; 滴定 HF 吸收法; 单谱线 HF 激光器; 电激励

中图分类号 TN248.5 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093606.1407

A Novel Method of Measuring Fluorine Atom Flow Rate for Discharge Driven HF/DF Chemical Laser

Luo Wei Li Wenyu Wang Hongyan Zhang Xuanzhe Zhou Qiong
Guo Qian Chen Jingchun

(College of Opto-Electric Science and Engineer, National University of Defense Technology,
Changsha, Hunan 410073, China)

Abstract We introduce a novel method of measuring fluorine atom flow rate which named titration-HF absorption method. It uses discharge driven single-line HF laser as detect light source, monitors the absorption of titration product-HF molecule, and gets the relationship between F atom flow rate and titration gas (hydrogen gas) flow rate. By this method, in the condition of different NF_3 flow rates and different spectra lines, the fluorine atom flow rate of a discharge driven HF/DF chemical laser is measured. It is found that the absorption of lower rotational state line is stronger, and about 1.0~1.1 fluorine atom can be dissociated from one NF_3 molecule we analyze the relationship between the transmittance and the fluorine atom flow rate along with the temperature. The factors that influence the measuring precision are also analyzed and the countermeasures are given for the future work. Experiment results prove that the titration-HF absorption method is a simple, useful method of fluorine atom flow rate measuring.

Key words chemical laser; F atom flow rate; titration-HF absorption method; single-line HF laser; discharge driven

1 引 言

电激励化学激光器具有消耗小、适宜于长时间稳定运转等优点,具有广泛的用途和基础研究价值。如电激励 HF/DF 化学激光器是一种可靠的红外光

源^[1],可广泛运用于高能化学激光器的诊断工作;泛频 HF 激光器^[2]、全气相碘化学激光器^[3](AGIL)及电激励碘化学激光器^[4](ElectriCOIL)均是化学激光器的热门研究方向。故电激励化学激光器是化

收稿日期: 2008-09-03; 收到修改稿日期: 2008-09-26

基金项目: 国防预研基金资助课题。

作者简介: 罗 威(1985-),男,硕士研究生,主要从事电激励 HF/DF 化学激光器的研究。E-mail: luowei8786@163.com

导师简介: 李文煜(1970-),男,高级工程师,硕士生导师,主要从事气动光学、化学激光器及高能激光破坏机理等方面的研究。E-mail: wyli@nudt.edu.cn

学激光的重要发展领域,其地位不断得到提升。F 原子的产量和利用率是电激励化学激光器的基本参数,是激光器功率和效率的决定性因素。通过 F 原子流量的测量,可定量了解放电气体流量配方优劣、含氟气体的利用率、氟原子在光腔增益区的利用效率等情况,对改进优化激光器具有参考价值。在含 F 等离子体刻蚀加工半导体领域,对 F 原子流量(浓度)测量也有迫切的需求^[5~9]。

F 原子检测技术可归纳为 4 类方法:辐射测量法^[5~8]、质谱仪测量法^[9]、F 原子吸收测量法^[10,11]、滴定法等。滴定法根据滴定气体、检测物、检测方式等又分为多种具体实现方式,较典型的如:叠氮酸法^[3~12]、I 原子吸收光谱法^[13]等。滴定叠氮酸法是一种效果良好的 F 原子流量检测方法。结合本课题组实际需求及现有设备,发展了一种名为滴定 HF 吸收法的 F 原子流量检测新方法,并用其测量了一台电激励连续波 HF/DF 化学激光器的 F 原子流量。实验证明本方法是一种操作简便、实际应用价值高的检测 F 原子流量的方法。

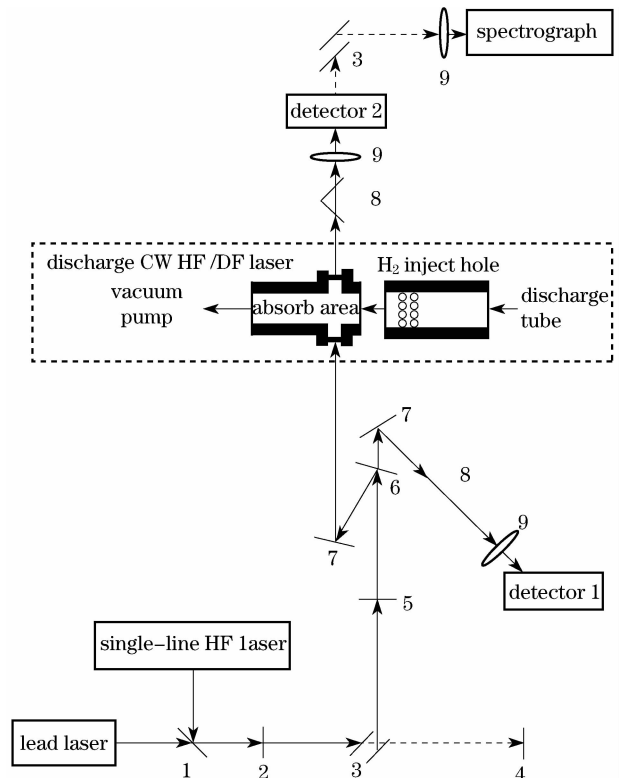
2 滴定 HF 吸收法原理

滴定法即利用能与 F 原子快速反应的滴定气体来消耗 F 原子,检测某种反应物或反应产物的产量。由检测值刚好达极值时对应滴定气体的流量可推算出 F 原子流量(浓度)。滴定 HF 吸收法的具体方案如下:从待测激光器原本的 H₂ 注入孔注入滴定气体 H₂,并逐渐增大其流量。氢气将与放电管中解离出的 F 原子发生快速反应^[14]: $F + H_2 \rightarrow HF + H$,生成的 HF 分子大部分处于振动能级,但很快(小于 10^{-5} s)将基本上回复到基态。采用单谱线 HF 激光器作为探测光源,监测基态 HF 分子对振转谱带(0-1)探测光的吸收强度变化。F 原子流量一定,故吸收强度随氢气流量增大而增大,当两者恰好完全反应时,吸收强度有极大值。此时 H₂ 的流量就等于 F 原子的流量。继续增大氢气流量,吸收强度将保持不变。

3 实验装置

实验光路如图 1 所示。HF 单谱线激光器输出探测光(红外激光),绿色激光笔作为导引光(使探测光通过光阑 2,在热敏纸屏 4 上烧出光斑,利用光阑 2 及此光斑调节导引光位置,使其与探测光光轴重合)。探测光经 45°HF 全反镜 1,转折镜 3,斩波器 5

后传输到 $T=15\%$ 分束镜 6,透射光经反射镜 7,衰减片 8,凸透镜 9 后传输到探测器 1,作为参考信号;反射光经反射镜 7,吸收区,转折镜 3,凸透镜 9 后传输到光谱仪,经扫描确认为(1-0)振转谱线后,在其前面搭设衰减片 8,凸透镜 9 及探测器 2,测量吸收信号。吸收区采用硒化锌镜片作为红外窗口。衰减片由两片 45°角透射率 $T=10\%$ 的 HF 镜片组成,两镜片均与光轴呈 45°角放置,以尽量减小对光轴的影响,衰减率 $\alpha=99\%$ 。



1. 45° HF reflection mirror; 2. light diaphragm; 3. all-around reflection mirror; 4. heat-sensitive paper screen; 5. chopper; 6. beam splitting mirror ($T=15\%$); 7. reflection mirror; 8. attenuation; 9. convex lens ($f=12$ cm)

图 1 实验光路图

Fig. 1 Optical path graph of the experiment

探测光源采用电激励连续波单谱线 HF 激光器^[15],单放电管驱动,通过转动选线光栅能输出 10 支左右单谱线,单谱线最大功率可达 1 W,能够较长时间连续稳定出光。实验中探测光出射功率均在 0.3 W 左右,在光路传输过程中,经镜面损耗及大气吸收后达到吸收区时衰减约两个数量级。探测器采用赛凡光电器公司的 7ID4321 型硫化铅功率探测器,流量控制采用北京七星华创公司的 DC07-9C/ZM 型质量流量控制器(MFC)。待测激光器为一台电激励连续波 HF/DF 化学激光器^[1]。该激光器两

模块运行,最大输出功率可达 50 W 左右;各路工作气体(氢气除外)流量均参照正常工作时的数据,气体流量单位均为 SLM(标准状态下 L/min)。

开启待测激光器,调节氢气流量,测量探测光经吸收区后的功率变化。当氢气的流量为零时,设探测器 1 和探测器 2 的信号强度分别为 S_1 和 S_2 ;当通入一定量氢气时,设两探测器的信号强度分别为 S'_1 和 S'_2 ,则在此氢气流量下,探针光通过吸收区后的透射率为

$$T = \frac{S'_2/S'_1}{S_2/S_1}$$

由于参考信号的存在,透射率 T 受探测光源功率波

动的影响较小。吸收强度由透射率来确定,吸收越强,透射率越小。

4 实验结果与分析

采用滴定 HF 吸收法测量了待测激光器的 F 原子流量。用单谱线 HF 激光器的 1P8 谱线作为探测光,改变待测激光器 NF_3 的流量,测量了三组吸收区透射率数据,实验数据图如图 2(a)所示。保持待测激光器 NF_3 的流量不变(5.57SLM),分别选用 1P9,1P8,1P6 三条谱线测量其吸收强度,三条谱线的对比曲线如图 2(b)所示。

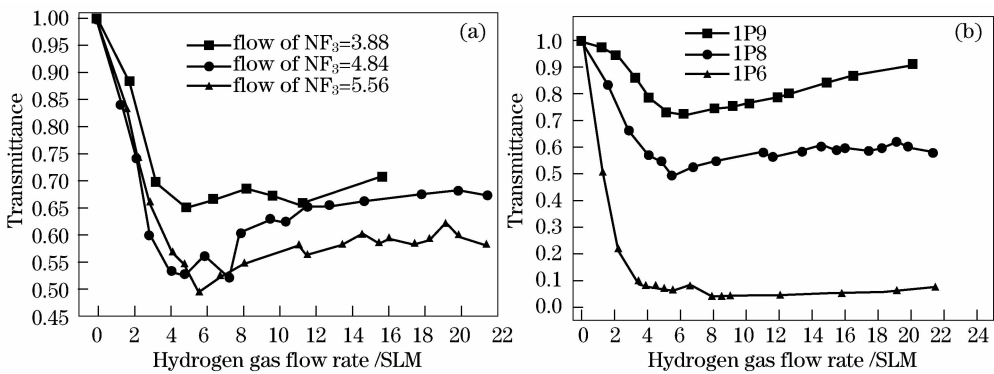


图 2 不同三氟化氮流量时(a)和不同谱线时(b)的 F 原子滴定曲线

Fig. 2 Titration data of F atom for different flow rates of NF_3 (a) and different spectra lines (b)

由图 2 可见,氢气刚加入时,透射率即迅速下降;当氢气流量刚好等于 F 原子流量时,透射率达到极小值;继续增大氢气流量时,由于 HF 分子浓度保持不变,故透射率理论上也应基本不变。但实验结果显示,吸收达峰值后,加入过量氢气,透射率又有所增大,即吸收减弱。因为透射率与 HF 分子浓度及温度有关,当温度一定时,透射率随 HF 分子浓度增大呈指数下降趋势。HF 分子浓度一定时,透射率随温度升高呈先降后升的趋势。故氢气刚加入并逐渐增大时,HF 分子浓度增大,反应放热同时使气流温度上升,但透射率受 HF 分子浓度增大影响而迅速下降;当加入过量氢气时,HF 分子浓度保持不变,但因氢气温度较低,使气流整体温度降低,故吸收有所减弱,且气流温度变化处于透射率随温度增大呈下降趋势的范围内。在以往文献中都仅关注拐点位置,没有对吸收随温度变化的现象加以讨论。低转动态谱线的吸收更为强烈,表明气流温度处于低转动态谱线吸收更为强烈的范围内。各支谱线透射率拐点对应的氢气流量基本相同,不同 NF_3 的流量及不同谱线的测量曲线显示,1 个 NF_3 分子解离出 1.0~1.1 个 F 原子,即待测激光器产生的 F 原

子流量约等于通入放电管的 NF_3 的流量。

图 2(a),(b)中各滴定曲线总体变化趋势明显,但小范围内存在起伏。其原因可能是随着氢气流量的增加,光腔反应区及其后的吸收区内气流温度、压强、混合速度、组分均有所变化,进而影响氢气与 F 原子的反应及 HF 分子的吸收光谱强度。其中气流温度、压强对 HF 分子的吸收光谱强度的影响为主要因素;同时实验曲线的不连续性也给理论分析带来一定的困难。两种因素导致不能准确确定拐点的位置,影响了测量的精度。故下一步工作中,在实验方面应实现氢气流量连续变化条件下的 HF 分子吸收光谱强度测量;在理论方面应建立模型,分析氢气流量、温度压强、吸收光谱强度三者之间的关系,这样便能准确确定拐点位置及滴定曲线的连续变化趋势,从而增加测量的精度。

5 结 论

描述了一种 F 原子流量测量的新方法,测量了一台电激励 HF/DF 化学激光器正常工作时的 F 原子流量。1 个 NF_3 分子解离出约 1.0~1.1 个 F 原子,即待测激光器产生的 F 原子流量约等于通入放

电管的 NF_3 的流量。发现在加入过量滴定气体后, 吸收强度有所减弱, 其原因是透射率同时与 HF 分子浓度及温度有关。实验结果显示滴定 HF 吸收法测量精度及稳定性均相对较好, 是一种简单实用的 F 原子流量检测方法。

参 考 文 献

- 1 Wang Hongyan, Yuan Shengfu, Zhang Peng *et al.*. choice of cavity's parameters for a discharge driven infrared multi-band chemical laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **32**(8):1040~1044
王红岩, 袁圣付, 张 鹏 等. 电激励红外多波段化学激光器的光腔参量选择[J]. *中国激光*, 2005, **32**(8):1040~1044
- 2 Xu Xiaojun, Lu Qisheng, Yuan Shengfu *et al.*. Numerical simulation of ordered aero-optical aberrations in hydrogen fluorine chemical laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(2):113~118
许晓军, 陆启生, 袁圣付 等. HF 激光器腔内气动介质有序扰动的数值模拟[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(2):113~118
- 3 Yu Haijun, Tang Shukai, Wang Jian *et al.*. DC discharge for the all gas-phase iodine laser[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(5):746~748
于海军, 唐书凯, 汪 健 等. 全气相化学激光体系的直流放电研究[J]. *强激光与粒子束*, 2006, **18**(5):746~748
- 4 D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, D. M. King *et al.*. Continuous wave laser oscillation on the 1315 nm transition of atomic iodine pumped by O_2 produced in an electric discharge[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**:40~44
- 5 J. W. Coburn, M. Chen. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density[J]. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(6):3134~3136
- 6 V. M. Donnelly, D. L. Flamm, W. C. Dautremont *et al.*. Anisotropic etching of SiO_2 in low-frequency CF_4/O_2 and NF_3/Ar plasmas[J]. *J. Appl. Phys.*, 1984, **55**(1): 242~252
- 7 R. d'Aeostino F. Cramarossa *et al.*. Spectroscopic diagnostics of $\text{CF}_4\text{-O}_2$ plasmas during Si and SiO_2 etching processes[J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**(3):1259~263
- 8 J. S. Jenq, J. Ding, J. W. Taylor *et al.*. Absolute fluorine atom concentrations in RIE and ECR CF_4 plasmas measured by actinometry[J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1994, **3**:154~161
- 9 A. Tserepi, W. Schwarzenbach, J. Derouard *et al.*. Kinetics of F atoms and fluorocarbon radicals studied by threshold ionization mass spectrometry in a microwave CF_4 plasma[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, **15**(6):3120~3126
- 10 K. Sasaki, Y. Kawai, K. Kadota. Determination of fluorine atom density in reactive plasmas by vacuum ultraviolet absorption spectroscopy at 95.85 nm[J]. *Rev. Sci. Instr.*, 1999, **70**(1): 76~81
- 11 Howard Schlossberg. Fluorine-atom probe techniques for chemical lasers[J]. *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**(5): 2044~2045
- 12 L. P. Duo, S. K. Tang, H. J. Yu *et al.*. DC discharge characteristics and fluorine atom yield in NF_3/He [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(3):170~172
- 13 G. C. Manke II, T. L. Henshaw, T. J. Madden. Characterizing fluorine and chlorine atom flow rates using Iodine atom spectrometry[J]. *AIAA Journal*, 2001, **39**(3):447~454
- 14 Charles F. Wisniewski, Kevin B. Hewett, G. C. Manke *et al.*. Direct measurements of fluorine atom concentration, gain length and small signal gain in an hydrogen fluoride overtone laser[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **370**: 591~596
- 15 Wang Hongyan, Yuan Shengfu, Li Qiang *et al.*. A discharge driven continuous wave single line HD/HF chemical laser for atmospheric absorption measurement [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(7):997~1000
王红岩, 袁圣付, 李 强 等. 用于大气吸收测量的小型电激励连续波 DF/HF 选线化学激光器[J]. *中国激光*, 2008, **35**(7):997~1000