

大気圧プラズマのモデリング

酸素ガス添加に伴う 容量結合型RF大気圧ヘリウム プラズマ特性への影響

小田 昭紀
(千葉工業大学)



はじめに

大気圧グロー放電 (APGDs)

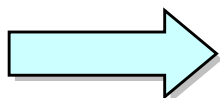
- ◆大気圧下で空間均一に生成・維持される低温プラズマ
- ◆放電ガスとしてHeがよく用いられる
⇒ 大気圧下で空間均一な放電を安定に生成可能
- 【利点】
 - ◆高価な真空装置が不要
 - ◆装置が受ける制約が少なく，大面積化が容易
 - ◆高いプラズマ密度・反応レートが得られる
- ◆近年，高周波 (10 MHz~) 駆動によるAPGDsに特に期待が寄せられている



大気圧・高周波放電プラズマ

本研究の目的

- ◆工学的に応用する際には，本放電プラズマ特性の把握が重要
- ◆これまで本放電プラズマ特性に関して研究が進められているが，十分に解明されてはいない



**空間1次元流体シミュレーションによる
Heガス大気圧・高周波放電プラズマ特性の解析**

本講演内容

◆ 大気圧プラズマのモデリング

- ・ モデル, 支配方程式
- ・ 原子分子基礎データ
(電子衝突断面積, 電子・イオン輸送係数)

◆ 容量性結合型 RF 大気圧ヘリウムプラズマの基礎特性

- ・ 電圧－電流波形
- ・ 荷電粒子, 励起原子数密度などの時間空間分布

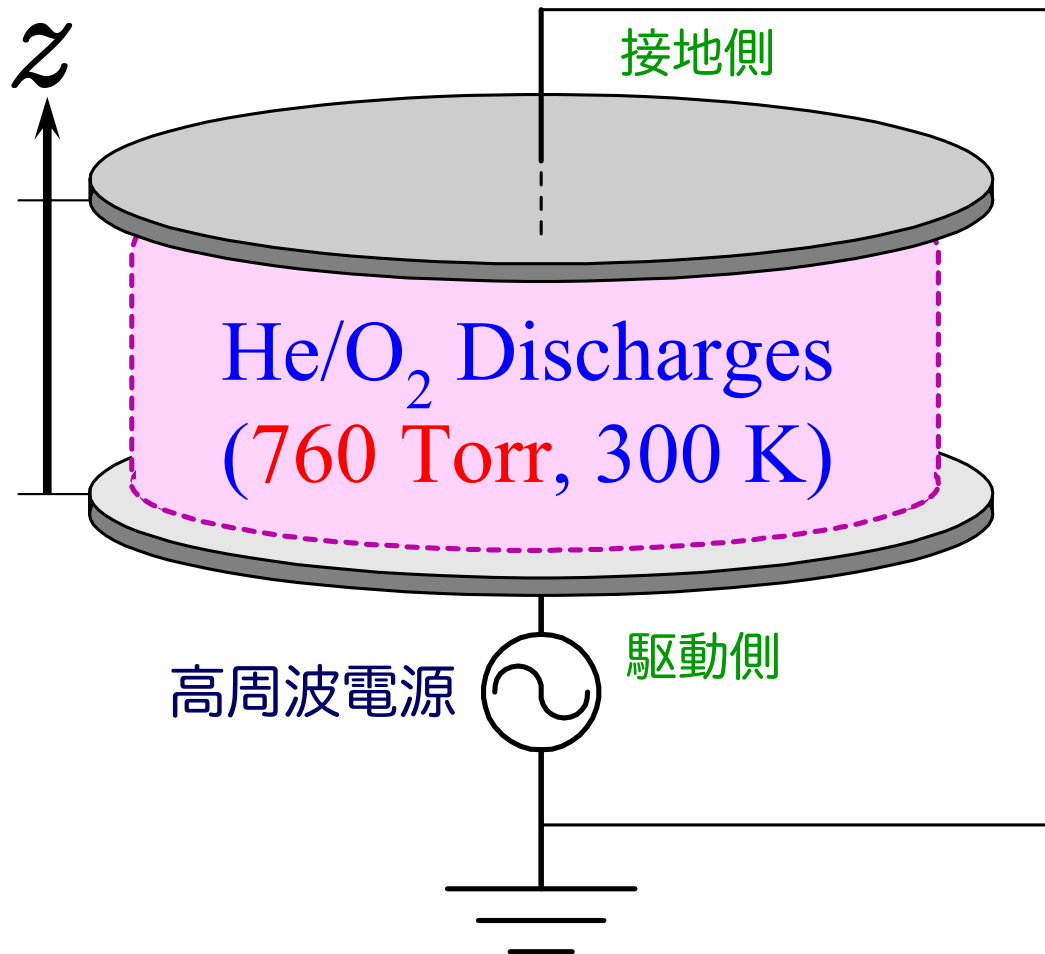
◆ ヘリウムプラズマ特性へ及ぼす酸素 (O_2) 添加の影響

- ・ 電圧－電流波形
- ・ 荷電粒子数密度の空間分布
- ・ 電子エネルギーバランス など



モデル図・計算条件

放電モデル図



- ◆ギャップ間距離 : 2.4 mm,
- ◆二次電子放出係数 : 0.1
- ◆電極面積 : 1.0 cm²
- ◆全ガス圧力 : 1 atm (760 Torr)
- ◆ガス温度 : 300 K
- ◆O₂混入率 : 0.0% (He(100%)) ,
0.1%, 0.2%, 0.5%,
1.0%, 2.0%, 5.0%
- ◆放電空間内の粒子
 - 荷電粒子種 e⁻, He⁺, He₂⁺
O⁺, O₂⁺, O⁻, O₂⁻, O₃⁻
 - 中性粒子種 He(2³S), He(2¹S), He, O₂
- ◆印加電圧 : 470 V ~ 1640 V
- ◆駆動周波数 : 13.56 MHz



支配方程式

◆ 数密度連続の式

$$\frac{\partial n_j(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial \Gamma_j(z, t)}{\partial z} = +G_j(z, t) - L_j(z, t)$$

$$\Gamma_j(z, t) = W_j(z, t)n_j(z, t) - D_j(z, t)\frac{\partial n_j(z, t)}{\partial z}$$

◆ 電子エネルギー保存式

$$\frac{\partial \left(\frac{3}{2}n_e T_e \right) (z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial q_e(z, t)}{\partial z} - \Gamma_e(z, t) eE(z, t)$$

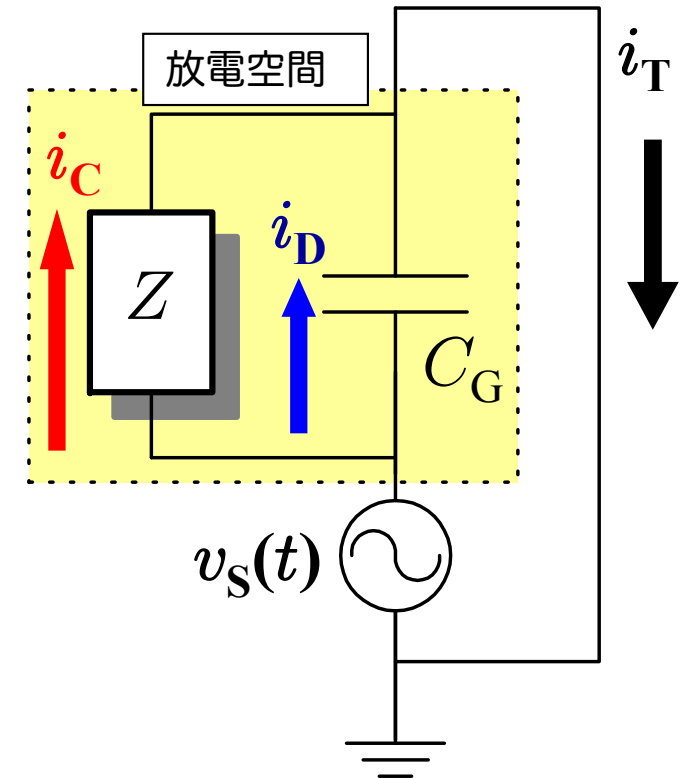
$$\begin{aligned} \text{※ } \bar{\epsilon}_e(z, t) &= \frac{3}{2}T_e(z, t) && - \sum k_j(z, t)Nn_e(z, t)H_j \\ q_e &= \frac{5}{2}W_e(z, t)(n_e T_e)(z, t) && - \frac{5}{2}D_e(z, t)\frac{\partial (n_e T_e)(z, t)}{\partial z} \end{aligned}$$

◆ ポアソンの式

$$\frac{\partial^2 \phi(z, t)}{\partial z^2} = -\frac{e}{\epsilon_0} (n_{+, \text{total}}(z, t) - n_{-, \text{total}}(z, t))$$

$$E(z, t) = -\frac{\partial \phi(z, t)}{\partial z}$$

◆ 回路方程式 (等価回路)



$$i(t) = i_C(t) + i_D(t)$$

$$i_C(t) = \frac{e}{d_G} \int_0^{d_G} i_C(z, t) dz$$

$$i_D(t) = C_G \frac{dv_S(t)}{dt}$$

放電空間 (He/O₂) 内で起こる衝突反応

No.	Reaction Process	Rate coefficient (cm ³ s ⁻¹ /cm ⁶ s ⁻¹)	Energy Loss (eV)
00	He + e ⁻ → He + e ⁻ (momentum)	$f(T_e)$	
01	He + e ⁻ → He(2 ³ S) + e ⁻	$f(T_e)$	19.820
02	He + e ⁻ → He(2 ¹ S) + e ⁻	$f(T_e)$	20.620
03	He + e ⁻ → He* + e ⁻	$f(T_e)$	20.960
04	He + e ⁻ → He** + e ⁻	$f(T_e)$	21.220
05	He + e ⁻ → He*** + e ⁻	$f(T_e)$	22.720
06	He + e ⁻ → He ⁺ + 2e ⁻	$f(T_e)$	24.590
07	O ₂ + e ⁻ → O ₂ + e ⁻ (momentum)	$f(T_e)$	
08	O ₂ + e ⁻ → O ₂ [*] (rot) + e ⁻	$f(T_e)$	0.020
09	O ₂ + e ⁻ → O ₂ [*] (v = 1) + e ⁻	$f(T_e)$	0.190
10	O ₂ + e ⁻ → O ₂ [*] (v = 2) + e ⁻	$f(T_e)$	0.380
11	O ₂ + e ⁻ → O ₂ [*] (v = 3) + e ⁻	$f(T_e)$	0.570
12	O ₂ + e ⁻ → O ₂ [*] (v = 4) + e ⁻	$f(T_e)$	0.750
13	O ₂ + e ⁻ → O ₂ [*] (a ¹ Δ _g) + e ⁻	$f(T_e)$	0.977
14	O ₂ + e ⁻ → O ₂ [*] (b ¹ Σ _g ⁺) + e ⁻	$f(T_e)$	1.627
15	O ₂ + e ⁻ → O ₂ ^{**} + e ⁻	$f(T_e)$	4.500
16	O ₂ + e ⁻ → O + O + e ⁻	$f(T_e)$	6.000
17	O ₂ + e ⁻ → O + O* + e ⁻	$f(T_e)$	8.400
18	O ₂ + e ⁻ → O* + O* + e ⁻	$f(T_e)$	9.770
19	O ₂ + e ⁻ → O ₂ ⁺ + 2e ⁻	$f(T_e)$	12.060
20	O ₂ + e ⁻ → O ⁺ + O + 2e ⁻	$f(T_e)$	19.500
21	O ₂ + O ₂ + e ⁻ → O ₂ ⁻ + O ₂	$f(T_e)$	
22	O ₂ + e ⁻ → O ⁻ + O	$f(T_e)$	
23	He(2 ³ S) + e ⁻ → He ⁺ + 2e ⁻	$f(T_e)$	4.770
24	He(2 ¹ S) + e ⁻ → He ⁺ + 2e ⁻	$f(T_e)$	3.970
25	He ⁺ + 2He → He ₂ ⁺ + He	6.5×10^{-32}	
26	He ⁺ + 2e ⁻ → He* + e ⁻	7.1×10^{-20}	
27	He ₂ ⁺ + 2e ⁻ → 2He + e ⁻	2.0×10^{-20}	
28	He(2 ¹ S) + He → 2He + hv'	6.0×10^{-15}	
29	He(2 ³ S) + 2He → He ₂ [*] + He	2.5×10^{-34}	
30	He(2 ³ S) + e ⁻ → He + e ⁻	2.9×10^{-9}	-19.820
31	He(2 ³ S) + He(2 ³ S) → He ⁺ + e ⁻ + He	2.9×10^{-9}	-15.050

No.	Reaction Process	Rate coefficient (cm ³ s ⁻¹ /cm ⁶ s ⁻¹)	Energy Loss (eV)
32	O ⁻ + e ⁻ → O + 2e ⁻	$2.0 \times 10^{-7} \exp(-5.5/T_e)$	
33	O ⁻ + O ₂ → O ₃ + e ⁻	5.0×10^{-15}	
34	O ⁺ + O ₂ → O + O ₂ ⁺	2.0×10^{-11}	
35	O ⁻ + O ₂ + O ₂ → O ₃ ⁻ + O ₂	1.1×10^{-30}	
36	O ₂ ⁺ + e ⁻ → 2O	$5.2 \times 10^{-9}/T_e$	
37	O ⁻ + O ⁺ → 2O	2.0×10^{-7}	
38	O ⁻ + O ₂ ⁺ → O + O ₂	2.0×10^{-7}	
39	O ⁻ + O ₂ ⁺ → 3O	1.0×10^{-7}	
40	O ₂ ⁻ + O ⁺ → O + O ₂	2.0×10^{-7}	
41	O ₂ ⁻ + O ₂ ⁺ → 2O ₂	2.0×10^{-7}	
42	O ₂ ⁻ + O ₂ ⁺ → 2O + O ₂	1.0×10^{-7}	
43	O ₃ ⁻ + O ⁺ → O ₃ + O	2.0×10^{-7}	
44	O ₃ ⁻ + O ₂ ⁺ → O ₃ + O ₂	2.0×10^{-7}	
45	O ₃ ⁻ + O ₂ ⁺ → O ₃ + 2O	1.0×10^{-7}	
46	O ⁺ + e ⁻ + O ₂ → O + O ₂	1.0×10^{-26}	
47	O ₂ ⁺ + e ⁻ + O ₂ → 2O ₂	1.0×10^{-26}	
48	O ⁻ + O ⁺ + O ₂ → 2O ₂	2.0×10^{-25}	
49	O ⁻ + O ₂ ⁺ + O ₂ → O + 2O ₂	2.0×10^{-25}	
50	O ₂ ⁻ + O ₂ ⁺ + O ₂ → 3O ₂	2.0×10^{-25}	
51	He ⁺ + O ₂ → O ⁺ + O + He	1.067×10^{-9}	
52	He ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + He	3.3×10^{-11}	
53	He ₂ ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + O + 2He	5.0×10^{-10}	
54	He ₂ ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + 2He	5.0×10^{-10}	
55	He(2 ³ S) + O ₂ → O ₂ ⁺ + e ⁻ + He	2.54×10^{-10}	-7.760 eV
56	He(2 ¹ S) + O ₂ → O ₂ ⁺ + e ⁻ + He	2.54×10^{-10}	-8.560 eV
57	He ⁺ + O ⁻ → He + O	2.0×10^{-7}	
58	He ⁺ + O ₂ ⁻ → He + O ₂	2.0×10^{-7}	
59	He ⁺ + O ₃ ⁻ → He + O ₃	2.0×10^{-7}	
60	He ₂ ⁺ + O ⁻ → 2He + O	2.0×10^{-7}	Estimated
61	He ₂ ⁺ + O ₂ ⁻ → 2He + O ₂	2.0×10^{-7}	Estimated
62	He ₃ ⁺ + O ₃ ⁻ → 2He + O ₃	2.0×10^{-7}	Estimated

※ T_e: 電子温度 (eV),
 ※O₂の励起種・解離種
 は考慮していない

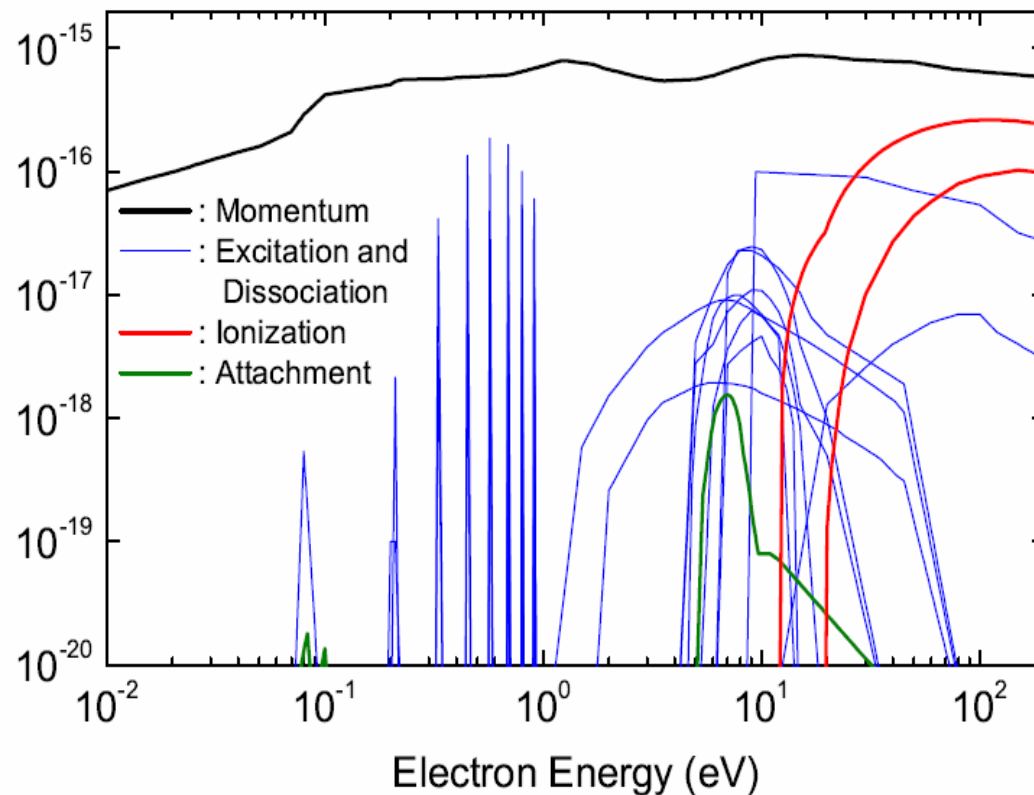
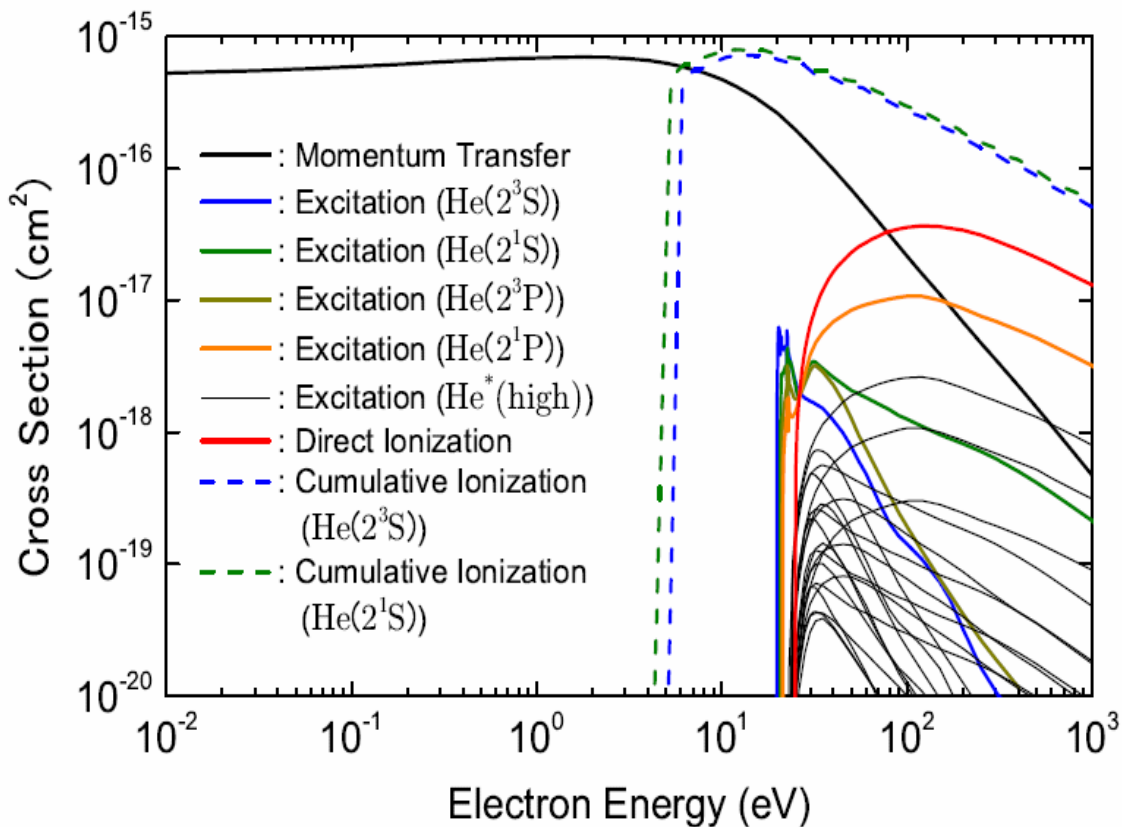
電子衝突, 正イオン-負イオン再結合, 電荷交換などからなる



電子衝突断面積セット

◆ヘリウム (He)

◆酸素 (O₂)



酸素ガス (O₂) 添加の影響 (MCSによるDC電界下のEEPF)

◆ He/O₂ 混合ガス中DC電界下
電子エネルギー分布関数 (EFPF)

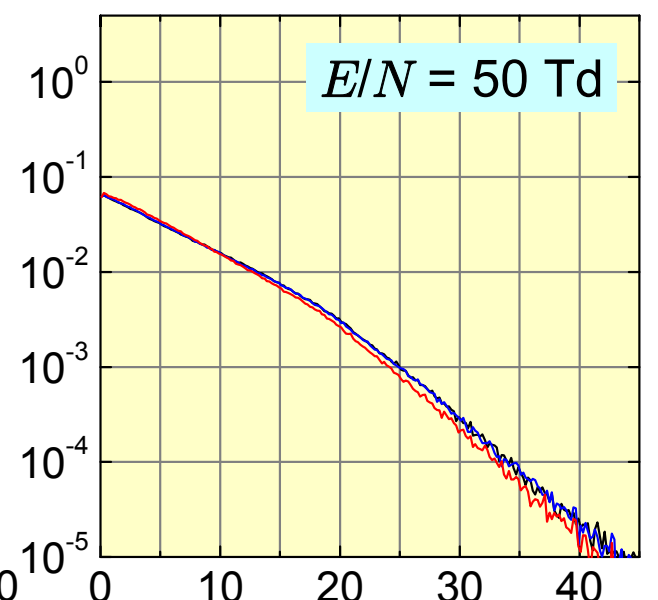
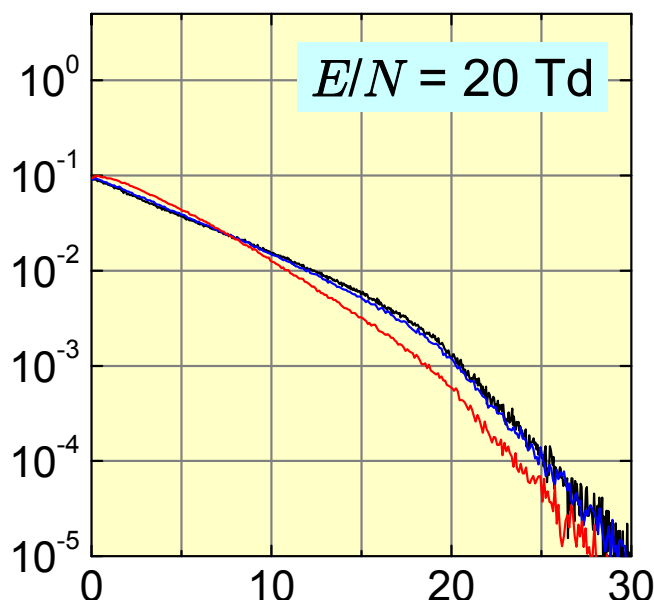
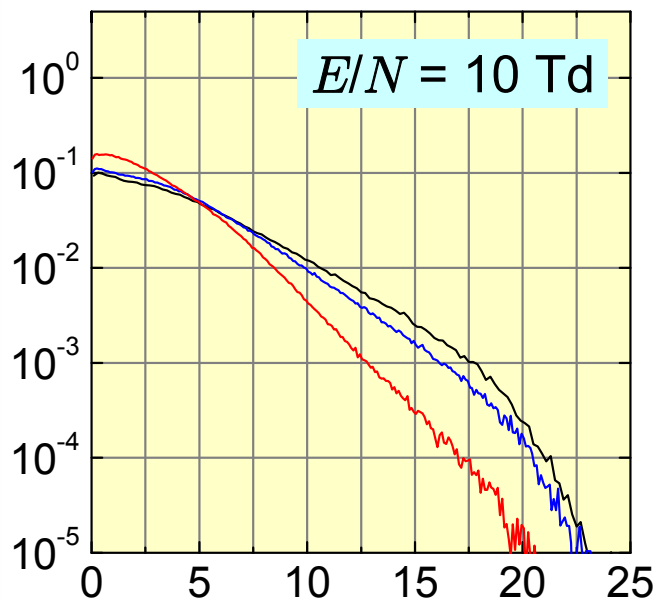
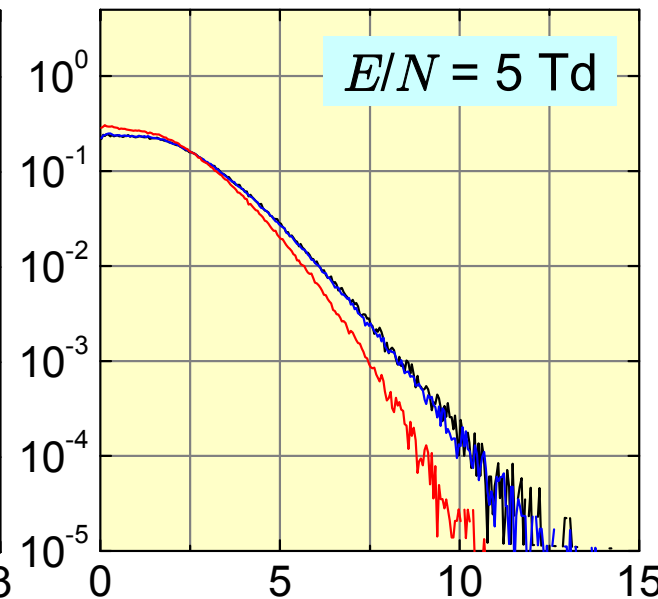
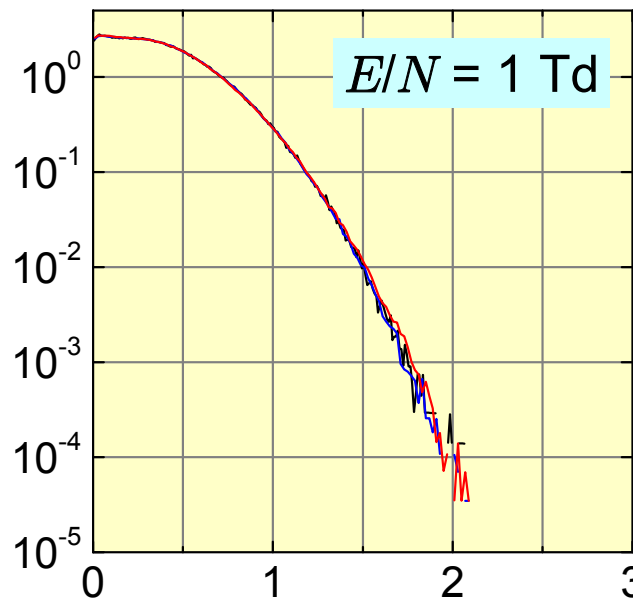
⇒ MCSにより算出

◆ 計算条件

⇒ ガス温度 : 300 K, 圧力 : 1 Torr

— : He (100%)
— : He (99.9%)/O₂ (0.1%)
— : He (99.0%)/O₂ (1.0%)

Electron Energy
Probably Function (eV^{-3/2})



Electron Energy (eV)



電子輸送係数 (衝突レート係数・移動度・拡散係数)

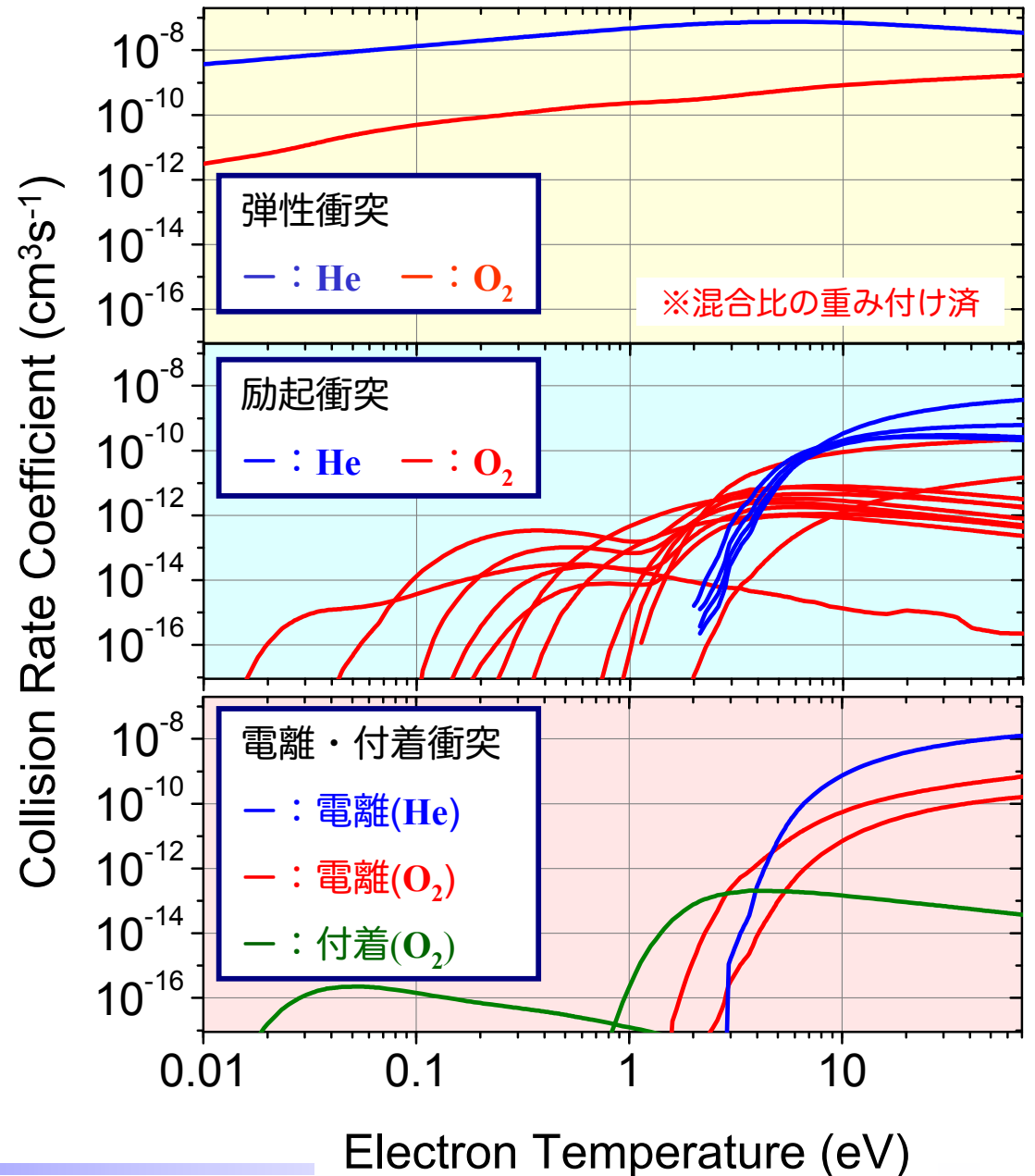
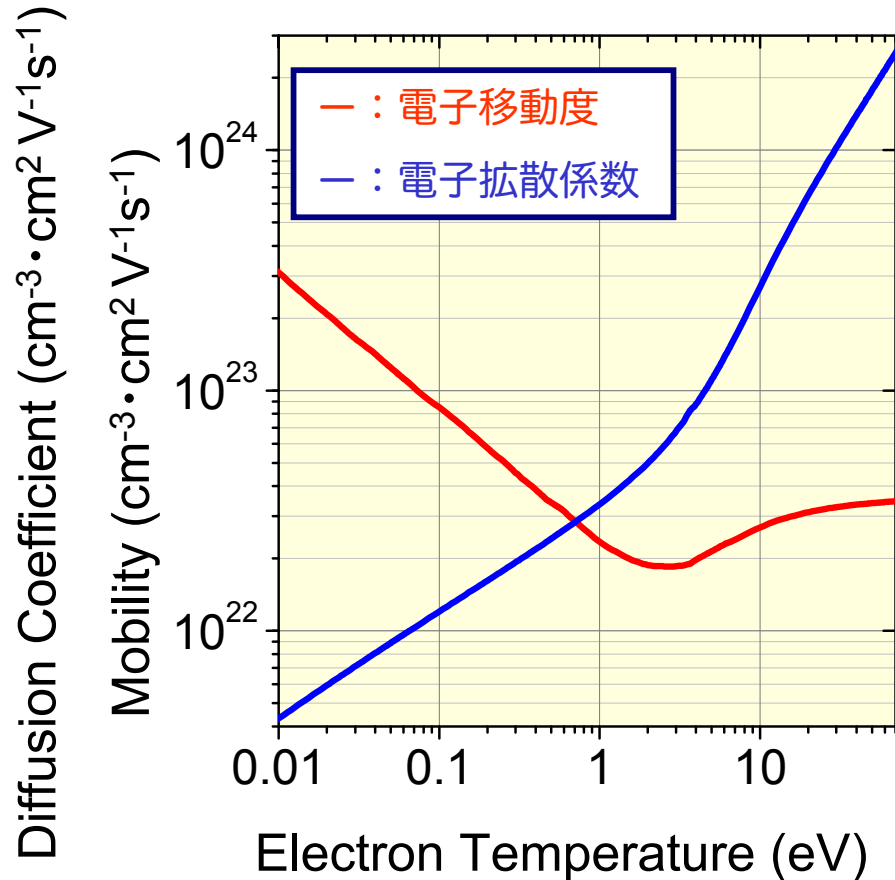
He(99.5%) / O₂(0.5%) の例

モンテカルロシミュレーションにより算出

● 1 Torr, 300 KのHe/O₂混合ガス中

● 換算電界0.01 Td ~ 700 Td (一定電界)

● 輸送係数は電子温度の関数として扱う ※ $\bar{\epsilon}_e = \frac{3}{2}T_e$

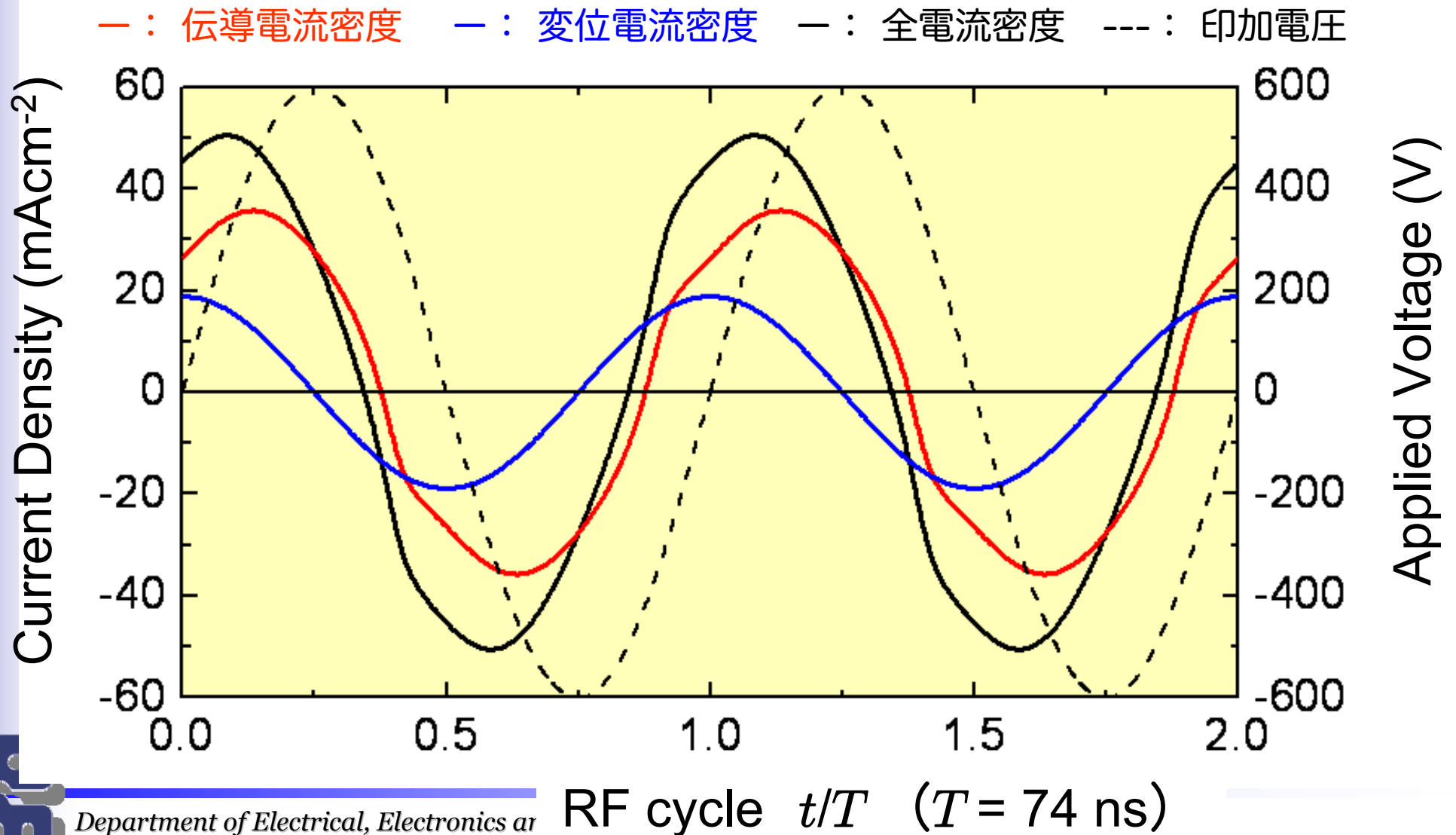


ation Engineering,

電流電圧波形

He(100%)

●ギャップ長 d_G : 2.4 mm ●印加電圧 600 V ●投入電力 7.9 Wcm^{-2} ●位相差 ϕ : 59.8°



時間・空間変化 (粒子密度・電界・電子温度)

He(100%)

●ギャップ長 d_G : 2.4 mm

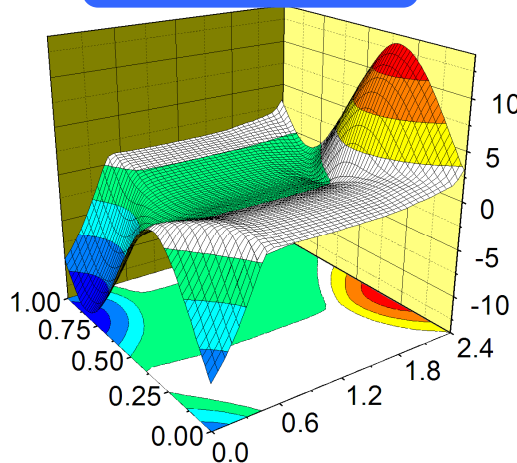
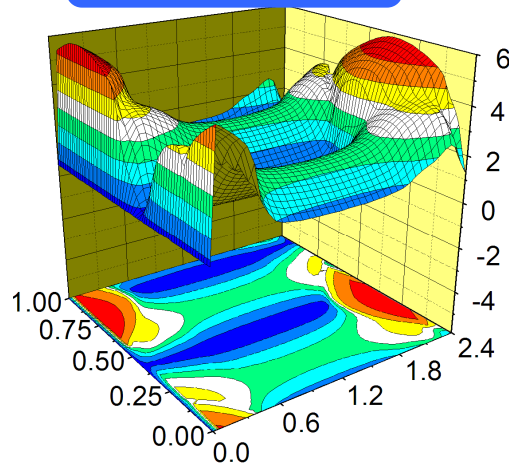
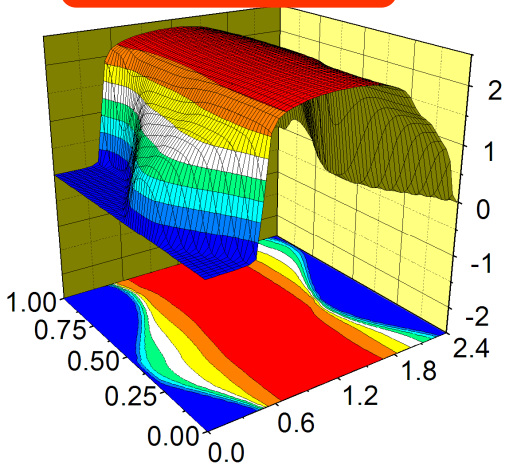
●印加電圧 v_0 : 600 V

●投入電力 P_{in} : 8.0 Wcm⁻²

電子 : $\times 10^{11}$

電子温度

電界



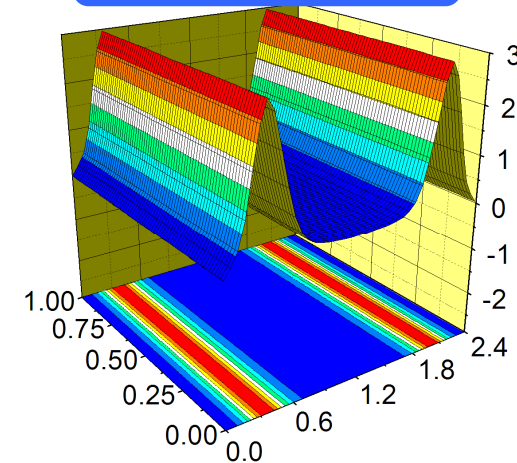
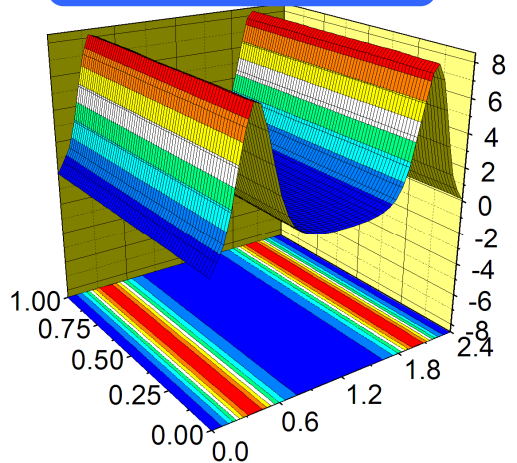
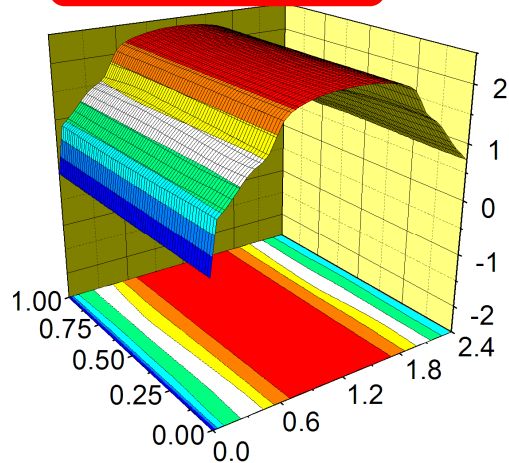
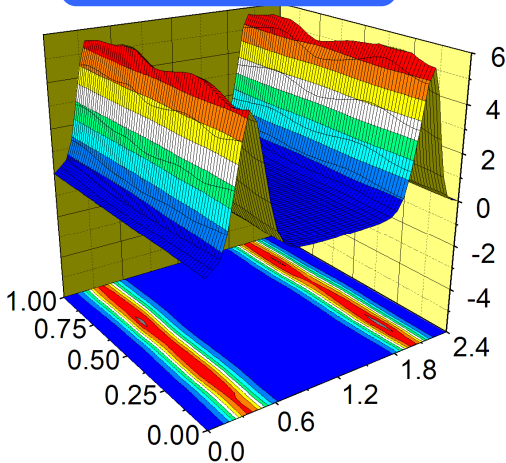
Density (cm⁻³)
 Electric Field (kVcm⁻¹)
 Electron Temperature (eV)
 RF Cycle
 Position (mm)

He⁺ : $\times 10^9$

He₂⁺ : $\times 10^{11}$

He(2³S) : $\times 10^{12}$

He(2¹S) : $\times 10^{12}$



電流－電圧波形 (入力電力 11Wcm^{-2} 一定)

— : 伝導電流密度 - - : 変位電流密度 - : 全電流密度 --- : 印加電圧

He(100%)

● 印加電圧 610 V
● 位相差 57.3°

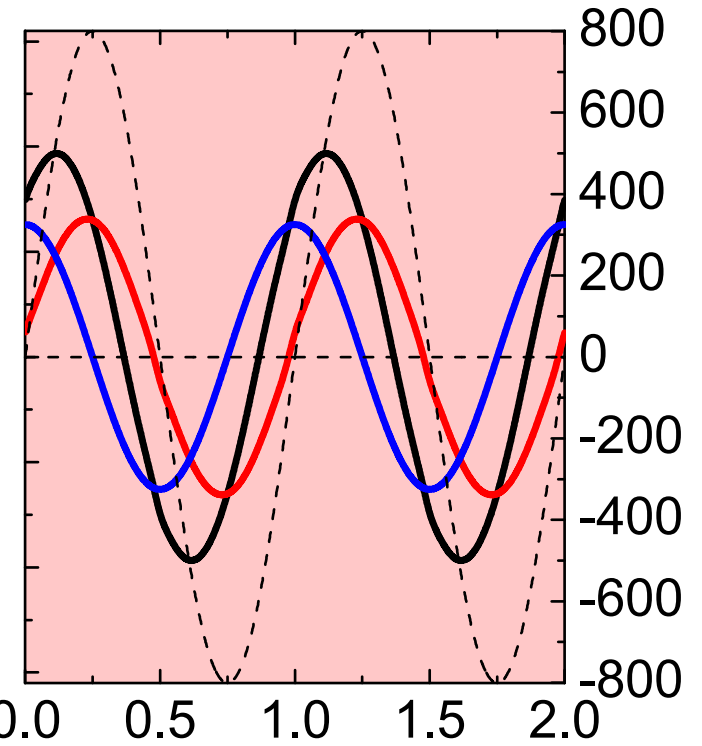
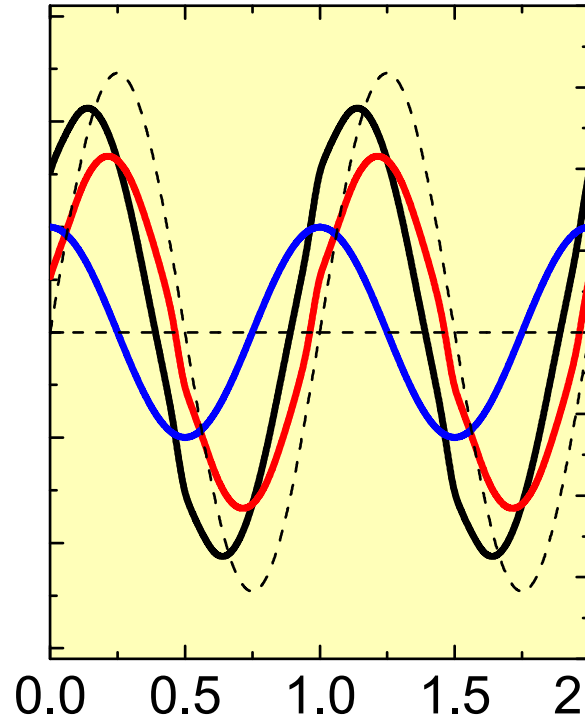
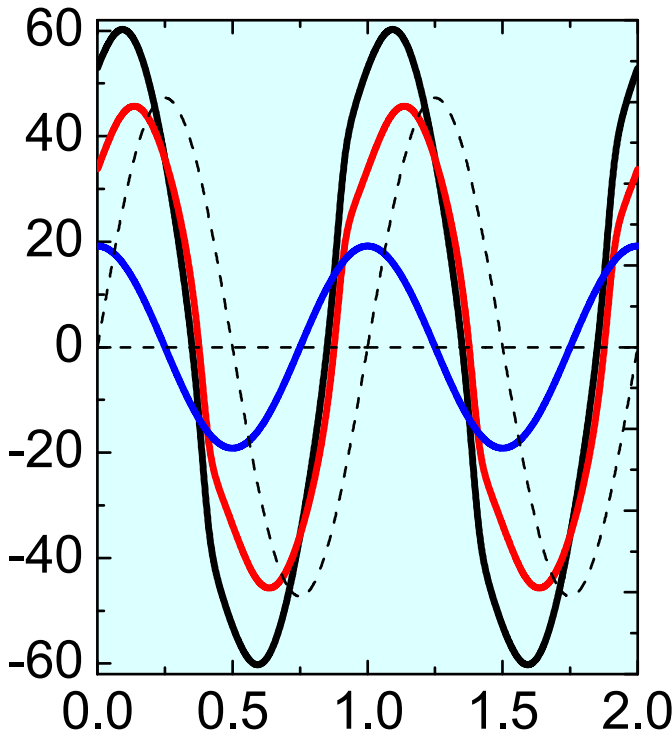
He(99.5%) / O₂(0.5%)

● 印加電圧 635 V
● 位相差 40.3°

He(99.0%) / O₂(1.0%)

● 印加電圧 801 V
● 位相差 48.7°

Current Density (mAcm⁻²)



Applied Voltage (V)

RF cycle t/T ($T = 74\text{ ns}$)

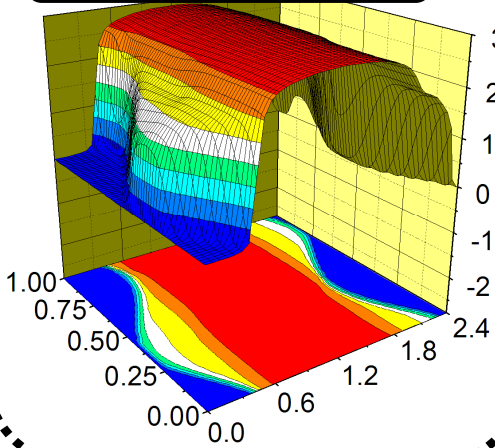


印加電圧 1 周期間の時間空間分布 (入力電力 11Wcm^{-2} 一定)

電子, O^- 密度の時間・空間変化 (O_2 混入率依存性)

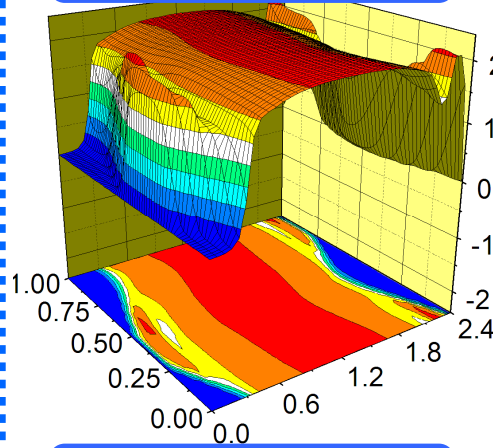
He(100.0%) / O_2 (0%)

電子 : $\times 10^{11}$

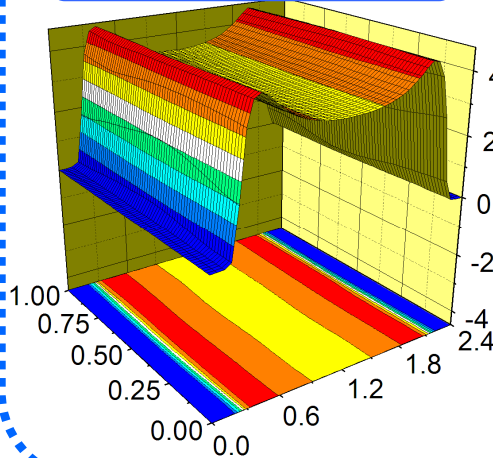


He(99.9%) / O_2 (0.1%)

電子 : $\times 10^{11}$

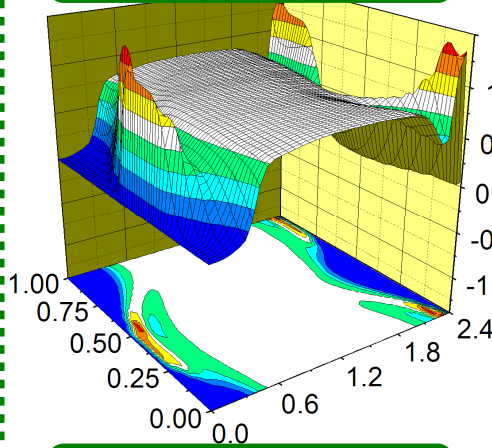


O^- : $\times 10^{11}$

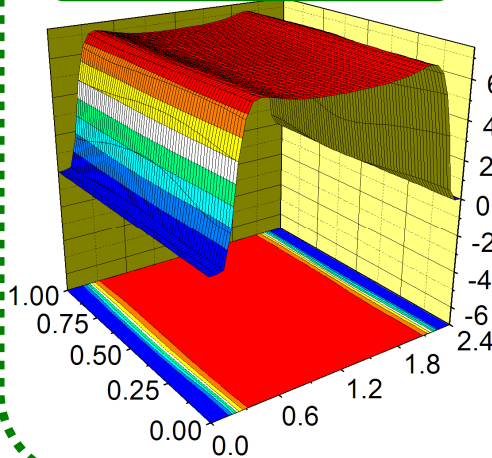


He(99.5%) / O_2 (0.5%)

電子 : $\times 10^{11}$

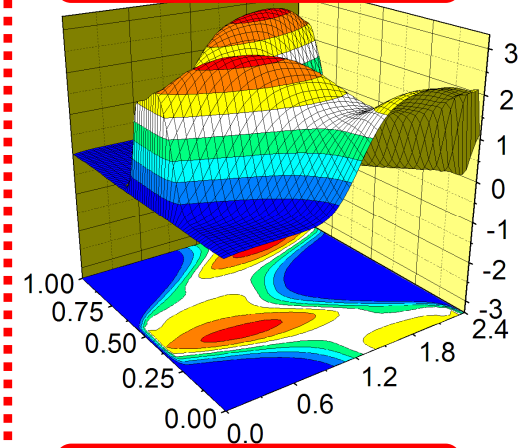


O^- : $\times 10^{11}$

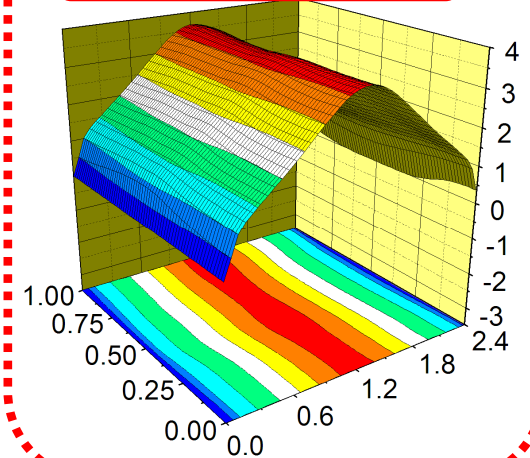


He(95.0%) / O_2 (5.0%)

電子 : $\times 10^9$



O^- : $\times 10^{10}$



Density (cm^{-3})

RF Cycle
Position (mm)



印加電圧 1 周期間の時間空間分布 (入力電力 11Wcm^{-2} 一定)

He_2^+ , O_3^- 密度の時間・空間変化 (O_2 混入率依存性)

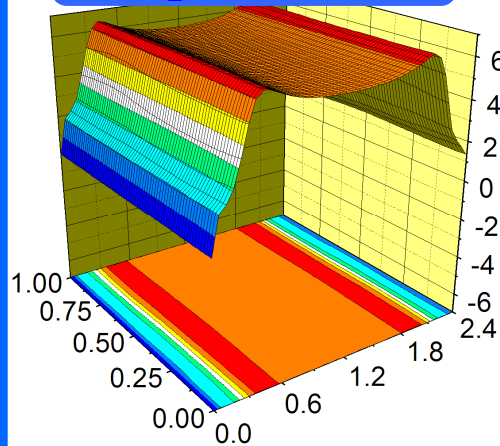
He(100.0%) / O_2 (0%)

He(99.9%) / O_2 (0.1%)

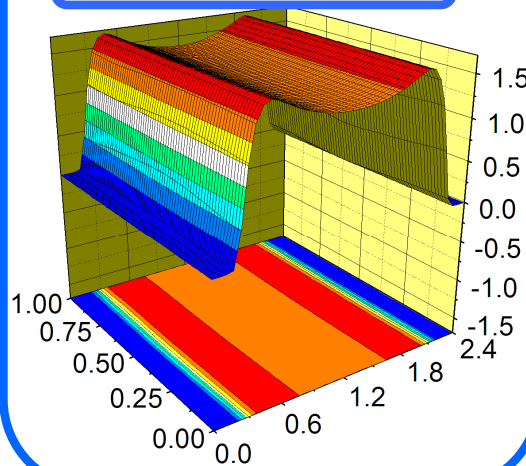
He(99.5%) / O_2 (0.5%)

He(95.0%) / O_2 (5.0%)

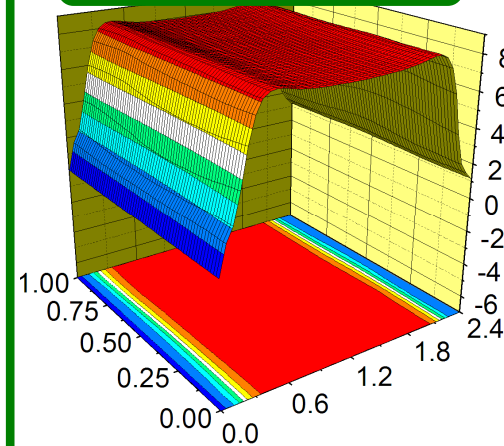
$\text{O}_2^+ : \times 10^{11}$



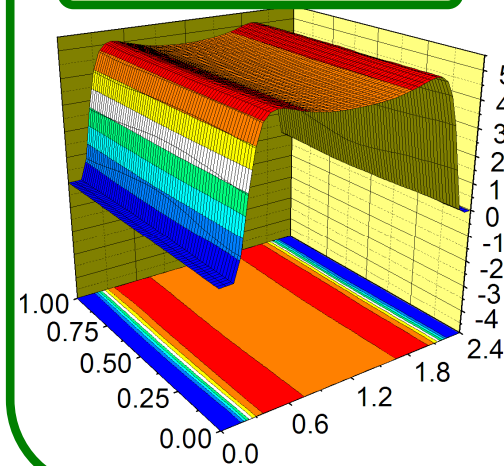
$\text{O}_3^- : \times 10^9$



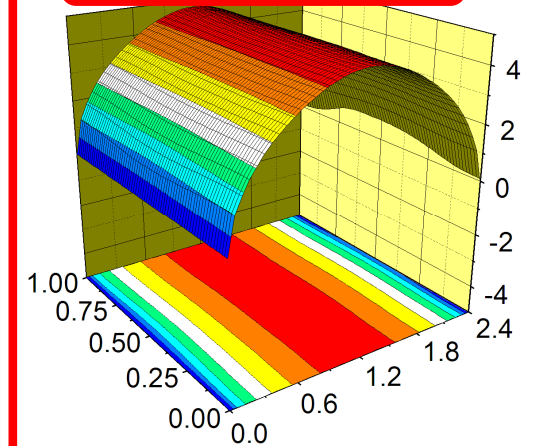
$\text{O}_2^+ : \times 10^{11}$



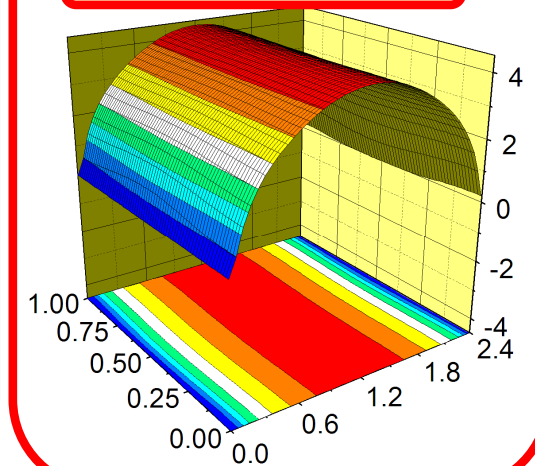
$\text{O}_3^- : \times 10^{10}$



$\text{O}_2^+ : \times 10^{11}$



$\text{O}_3^- : \times 10^{11}$



Density (cm^{-3})

RF Cycle
Position (mm)

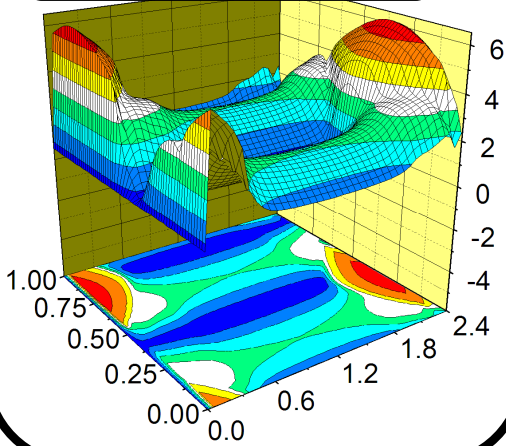


印加電圧 1 周期間の時間空間分布 (入力電力 11Wcm^{-2} 一定)

電子温度, O_2^+ 密度の時間・空間変化 (O_2 混入率依存性)

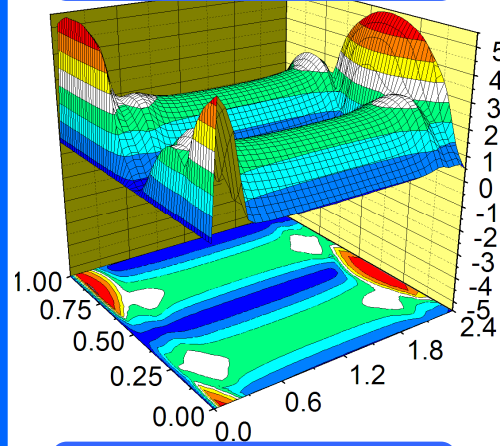
He(100.0%)

電子温度

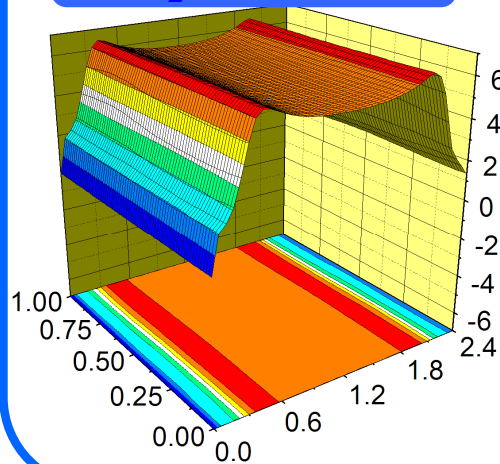


He(99.9%) / O_2 (0.1%)

電子温度

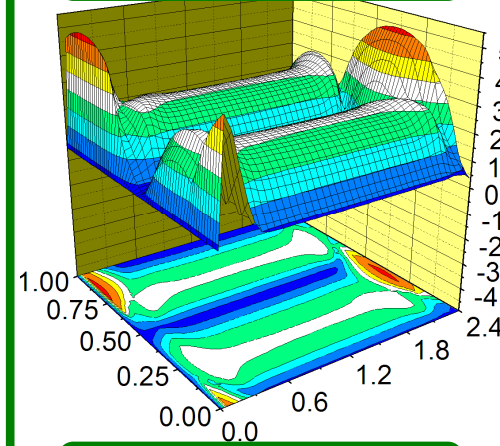


$\text{O}_2^+ : \times 10^{11}$

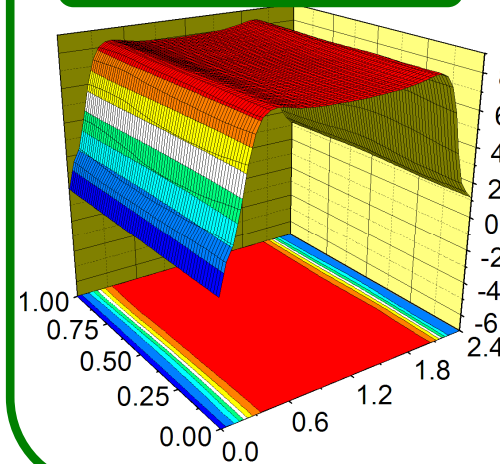


He(99.5%) / O_2 (0.5%)

電子温度

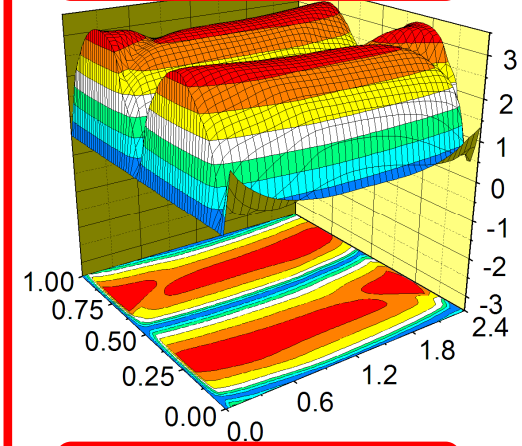


$\text{O}_2^+ : \times 10^{11}$

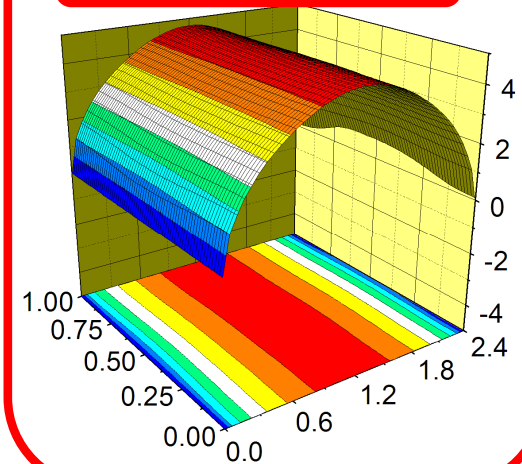


He(95.0%) / O_2 (5.0%)

電子温度



$\text{O}_2^+ : \times 10^{11}$



Electron Temperature (eV)

Density (cm^{-3})

RF Cycle
Position (mm)

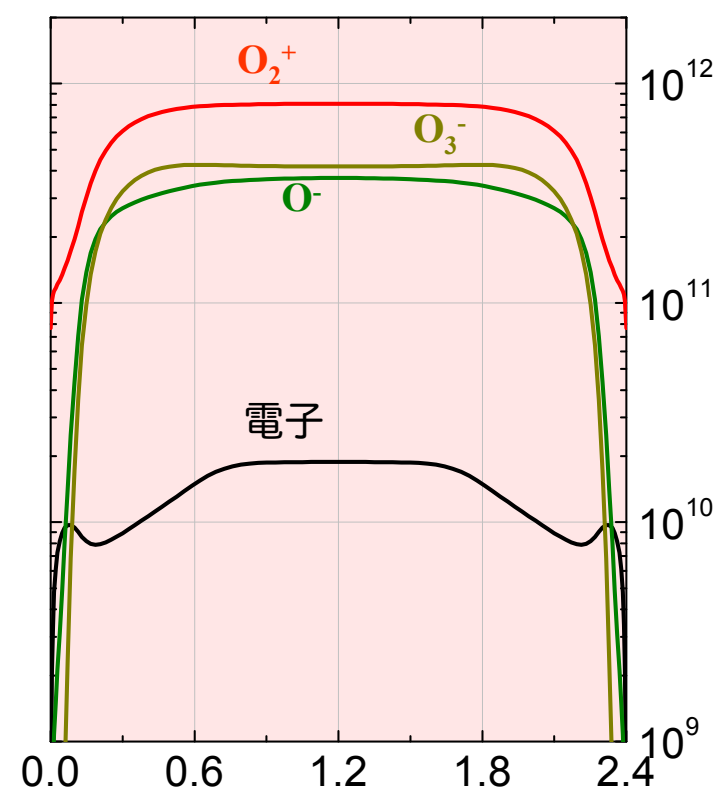
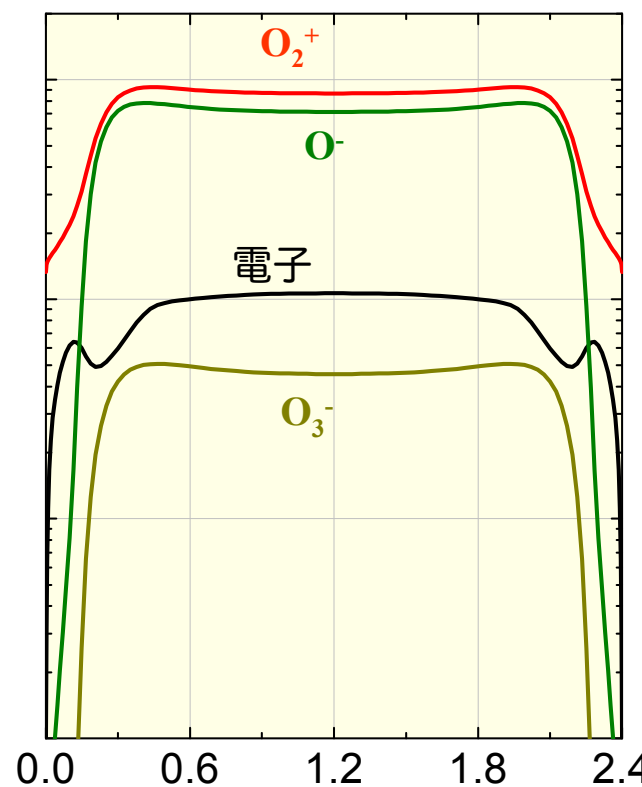
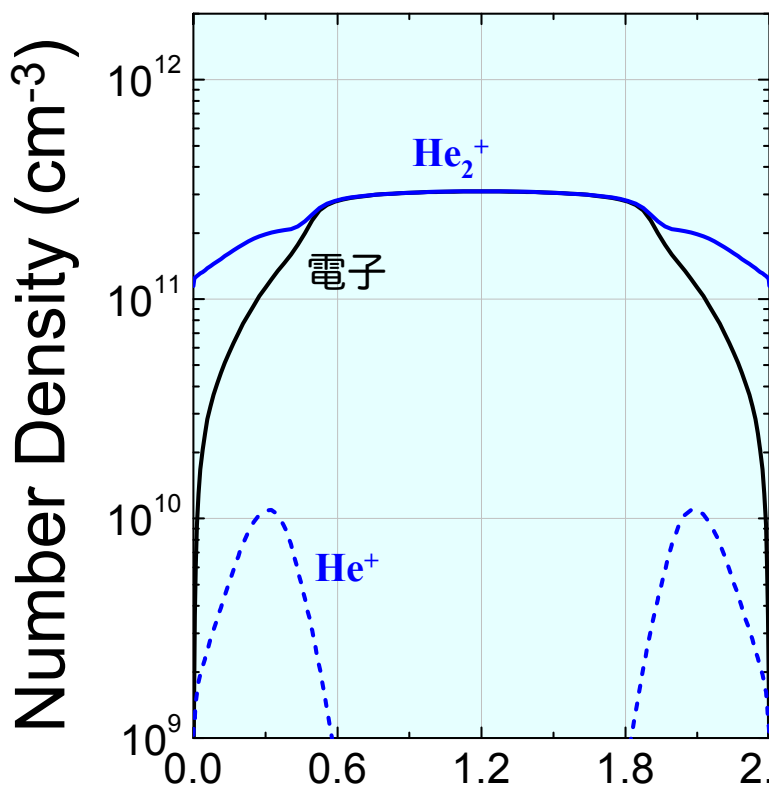


荷電粒子数密度の空間分布 (投入電力 11Wcm^{-2} 一定)

He(100%)
支配的な荷電粒子種
⇒ 電子, He_2^+

He(99.5%) / O_2 (0.5%)
支配的な荷電粒子種
⇒ 電子, O_2^+ , O^-

He(98.0%) / O_2 (2.0%)
支配的な荷電粒子種
⇒ O_2^+ , O^- , O_3^-



荷電粒子数密度 (投入電力 11Wcm^{-2} 一定)

He(100%)

He(2^3S)

: 3.5×10^{12}

He(2^1S)

: 1.2×10^{12}

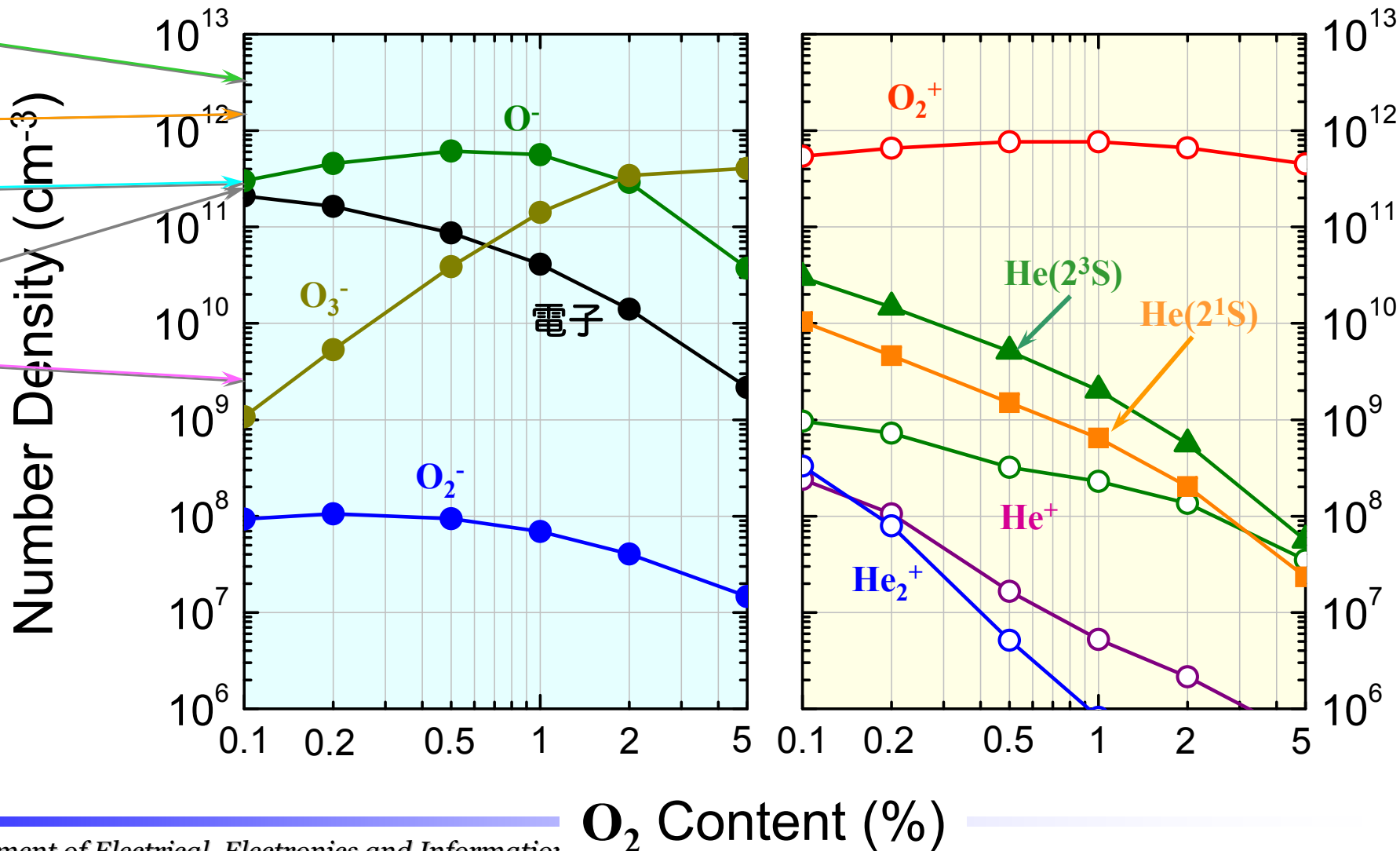
He $_2^+$: 2.5×10^{11}

電子: 2.1×10^{11}

He $^+$: 2.8×10^9

電子, 負イオン

正イオン, 励起原子

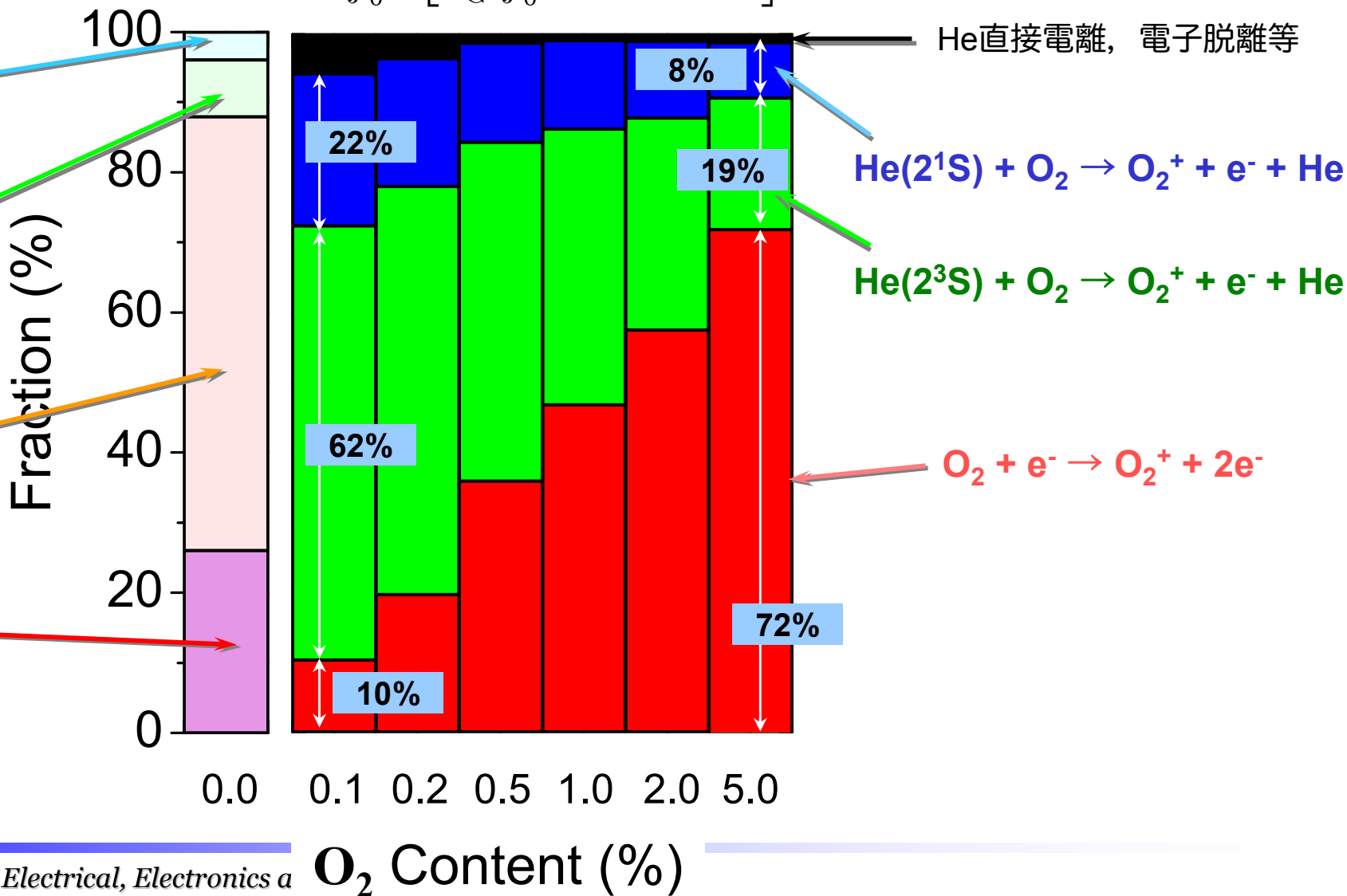
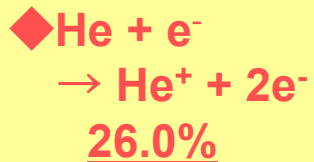
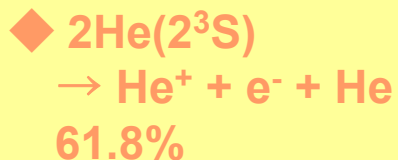
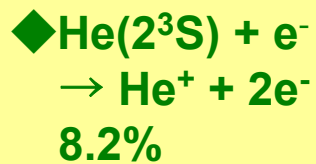
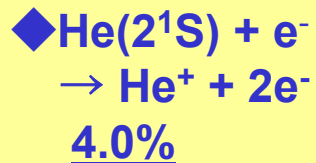


放電プラズマ中の電離過程 (投入電力 11Wcm^{-2} 一定)

◆電離レートの時間・空間平均値 R_j ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)

$$\bar{R}_j = \frac{1}{T} \int_0^T \left[\frac{1}{d_G} \int_0^{d_G} R_j(z, t) dz \right] dt$$

He(100%)



電子エネルギーバランス (投入電力 11Wcm⁻² 一定)

電子エネルギー保存式の各項の
空間分布 (時間平均値)

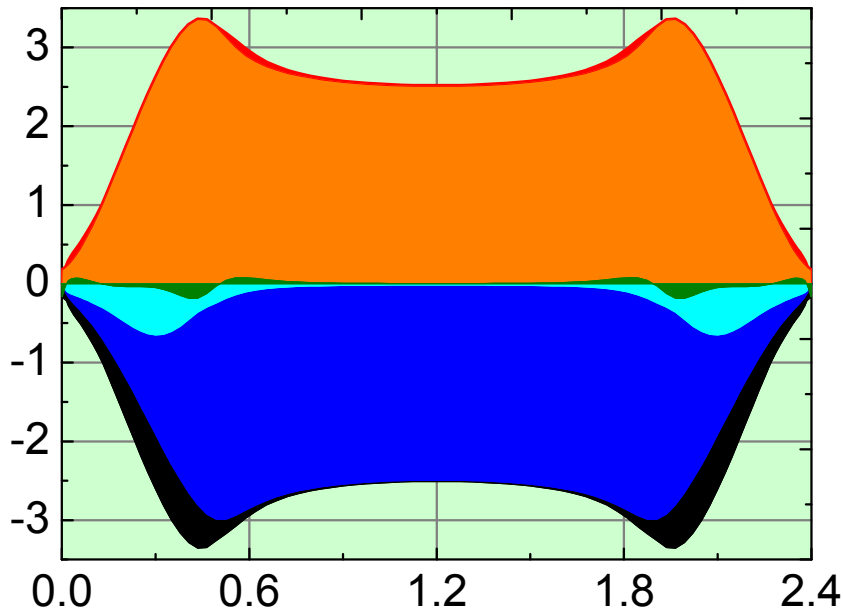
— : ジュール加熱 $\Rightarrow -\Gamma_e eE$

— : 弾性衝突ロス (He) $\Rightarrow -\frac{3m_e}{M_{\text{He}}} k_{\text{mom(He)}} N_{\text{He}} n_e T_e$

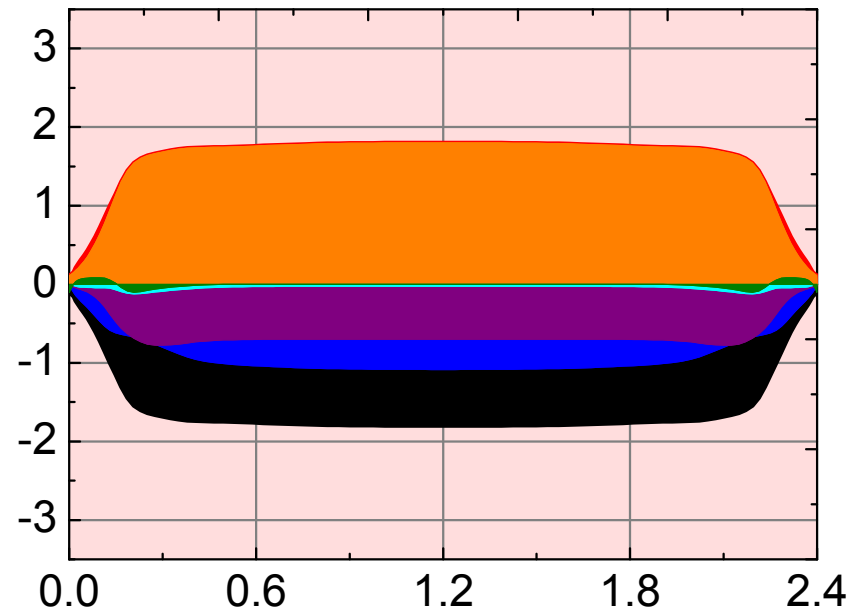
— : 流れの収支 $\Rightarrow -\frac{\partial q_e}{\partial z}$

— : 非弾性衝突ロス (He) $\Rightarrow -\sum k_j N n_e H_j$
 — : 非弾性衝突ロス (O₂) \Rightarrow

He(100%)



He(99.5%) / O₂(0.5%)



Energy Rate ($\times 10^{20} \text{eVcm}^{-3}\text{s}^{-1}$)

Position (mm)

まとめ

本講演では、酸素を含む原子分子過程を考慮したプラズマ研究として、容量結合型RF大気圧ヘリウムプラズマを例に挙げ、本プラズマ特性へ及ぼす酸素 (O_2) ガス添加の影響をシミュレーションにより解析した。

ヘリウム大気圧・高周波放電プラズマの基礎特性

- ◆電極中央部で常時、電子と He_2^+ が 10^{11} cm^{-3} のオーダーで存在し、電気的中性が保たれている。
- ◆バルク部で電子温度は約2 eV、電界は数 kVcm^{-1} 変化する
⇒ 電流波形に歪みが生じる。
- ◆支配的な電離過程は $He(2^3S)$ 同士によるペニング電離で、投入電力の増加に伴い直接電離の割合が増加する。

ヘリウムプラズマ特性へ及ぼす酸素 (O_2) 添加の影響

- ◆ O_2 添加に伴い、荷電粒子のバランスが大きく変化 (負イオンの増加)
 - 低添加時 (< 0.5%) : 電子, O^- , O_2^+
 - 高添加時 (> 1.0%) : O^- , O_3^- , O_2^+
- ◆ O_2 少量添加時 (~ 0.2%) では、He (100%) 時に比べ放電維持電圧が減少する

