

大気圧非平衡Arプラズマの 発光分光診断～電子温度・ 密度の測定

赤塚 洋 (東工大・研究院)

「プラズマ科学における分光計測の高度化と原子分子過程研究の新展開」
「原子分子データ応用フォーラムセミナー」合同研究会

はじめに

- 大気圧非平衡プラズマ・気液混合プラズマへの一層の関心の高まり
 - 材料工学
 - 医学・歯学～臨床応用の可能性
- 新たな産業基盤のブレークスルー

背景の一部として...

- 学術誌 “**Plasma Sources Science and Technology**”, IOP (I.F. = 2.8), 特集号
- “**Best practices for atmospheric pressure plasma diagnostics**”, ed. by U. Cvelbar and M. Turner, **24**, [3 – 6] (**2015**),
- 大気圧プラズマ計測はIOPも認める重要課題

発光分光計測(OES)に何ができる？

- プラズマの自発光

- 連続スペクトル

- おもに自由電子の状態
 - 他の分子バンド発光混入～適用限界に関係
 - 電子-原子(e-a)制動放射発光断面積の情報が必要

- 線スペクトル (バンドスペクトルもこの一種)

- 励起状態の情報
 - 発光線プロファイル—量子電磁気学的「解釈」が必要
 - 複数のスペクトル線—励起状態分布—統計熱力学や物理化学に基づいて「解釈」する必要性

連続スペクトルによる電子温度測定

連続スペクトルの解析

- 連続スペクトルの起源
- **電離度 $< 10^{-4}$** の場合、実用的
 - 電子の中性粒子(e-a)による制動放射(自由-自由遷移)が支配的
 - 制動放射計測ならば、ナノ秒放電プラズマも計測可能
 - 電子-イオン制動放射や、再結合連続光(自由-束縛遷移)よりも主要
- ある程度幅広い波長の測定できる分光計測機器が必要
 - 分解能はそれほど要しない

e-a制動放射の放射率

$$\epsilon_{\text{ea}} = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \frac{n_e n_a}{\lambda^2} \frac{hc}{4\pi} \int_{h\nu}^{\infty} Q_{\text{ea}}^{\text{B}}(\lambda, E) \sqrt{E} f(E) dE,$$

Q_{ea}^{B} : e-a制動放射断面積

$$Q_{\text{ea}}^{\text{B}}(\lambda, E) = \frac{8\alpha}{3\pi} \frac{E}{m_e c^2} \left(1 - \frac{hc}{2\lambda E}\right) \sqrt{1 - \frac{hc}{\lambda E}} Q_{\text{ea}}^{\text{mom}}(E),$$

$Q_{\text{ea}}^{\text{mom}}$: 運動量移行断面積

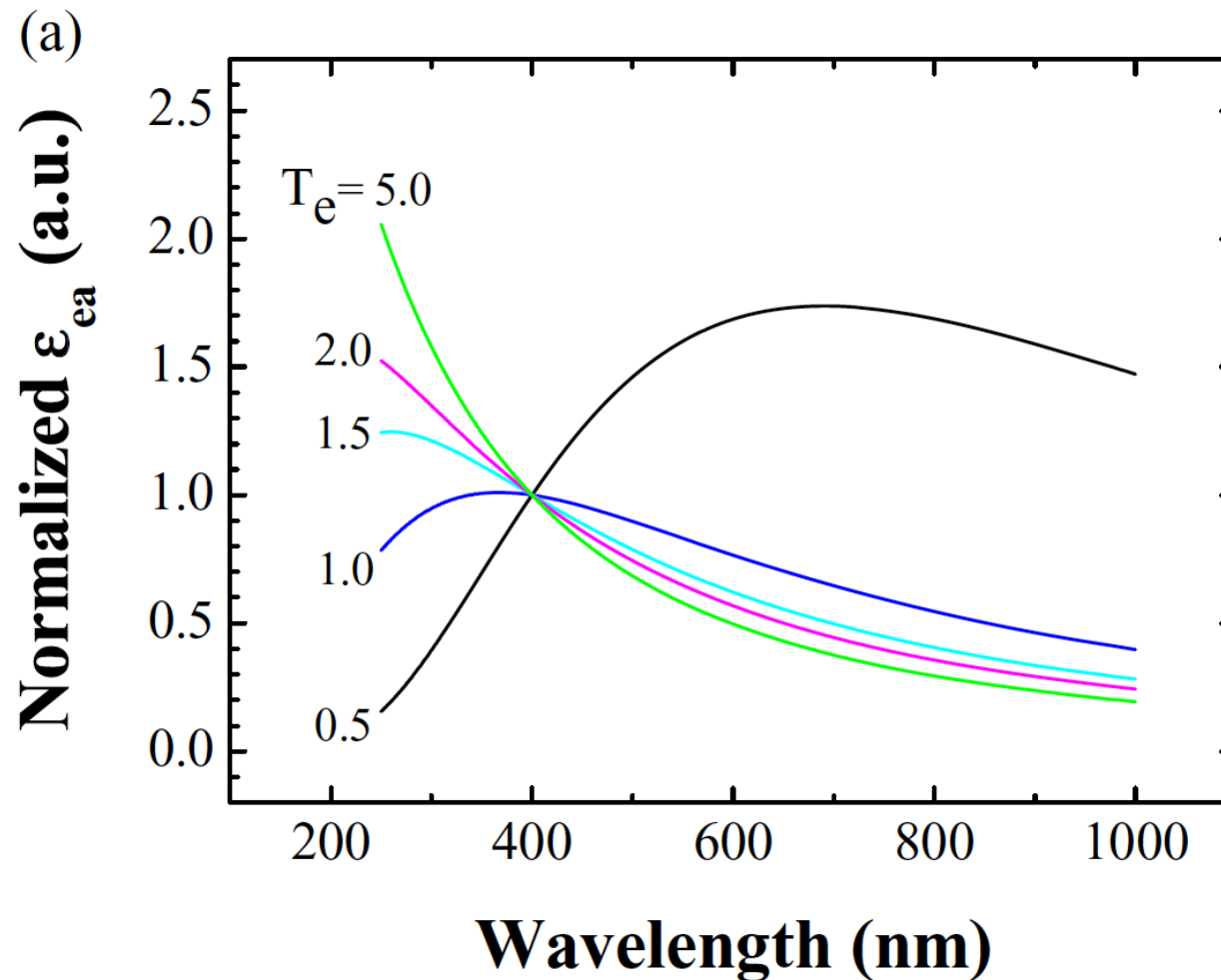
Maxwellian EEDFに対しては

$$\epsilon_{\text{ea}} = C_{\text{ea}} \frac{n_e n_a}{\lambda^2} \frac{1}{(kT_e)^{3/2}} \int_{h\nu}^{\infty} Q_{\text{ea}}^{\text{mom}}(E) E^2 \left(1 - \frac{hc}{2\lambda E}\right) \sqrt{1 - \frac{hc}{\lambda E}} e^{-E/kT_e} dE,$$

$$C_{\text{ea}} = (4\sqrt{2}/3\pi^{5/2})(\alpha h/m_e^{3/2} c).$$

Ref. [1]

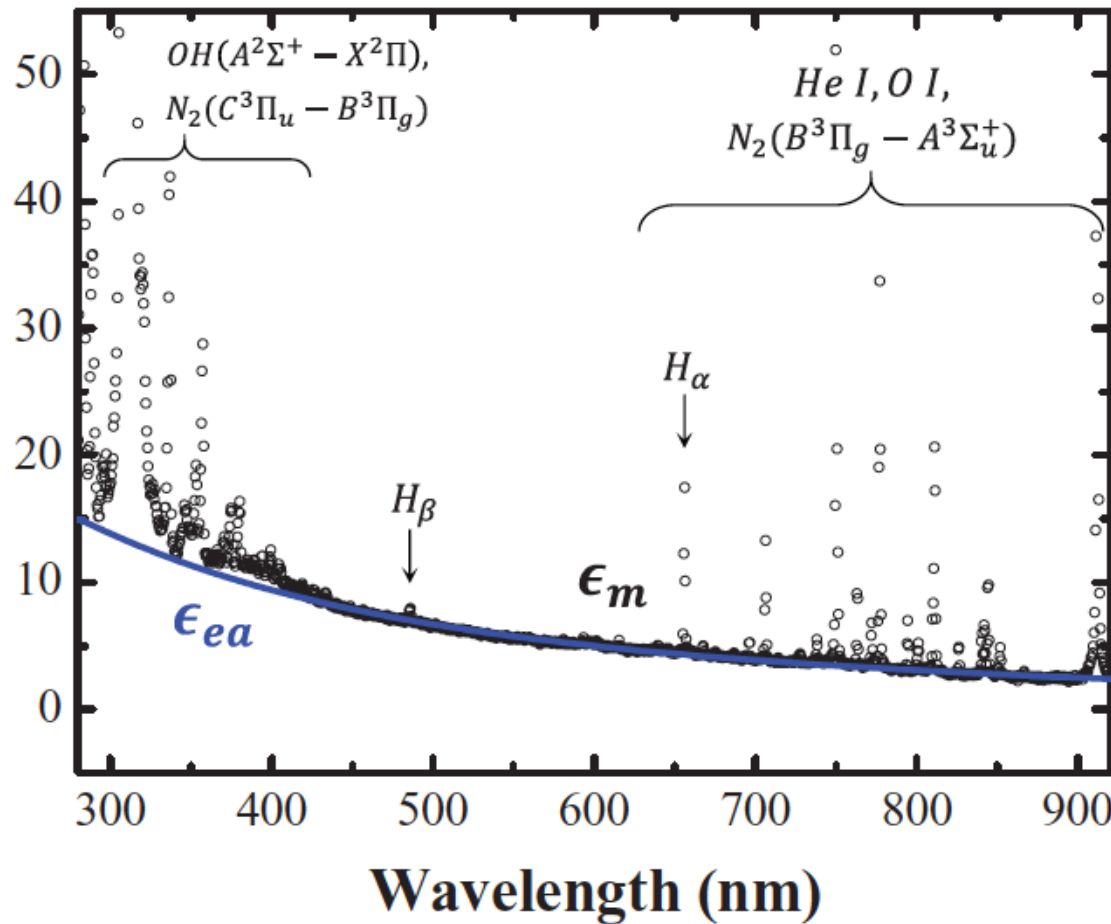
Maxwell分布の際のスペクトル形状の 理論計算(Arプラズマ)



Heプラズマジェット具体的測定・解析例

(a)

Absolute intensity ($\mu\text{W}/\text{cm}^3/\text{nm}$)



- 放電条件によっては
ダイマーイオン He_2^+ の解離再結合も考えねばならず、その場合解析複雑化
- 短波長側で N_2 2PS, N_2^+ 1NSの重畳のため、一致が悪化(後述)

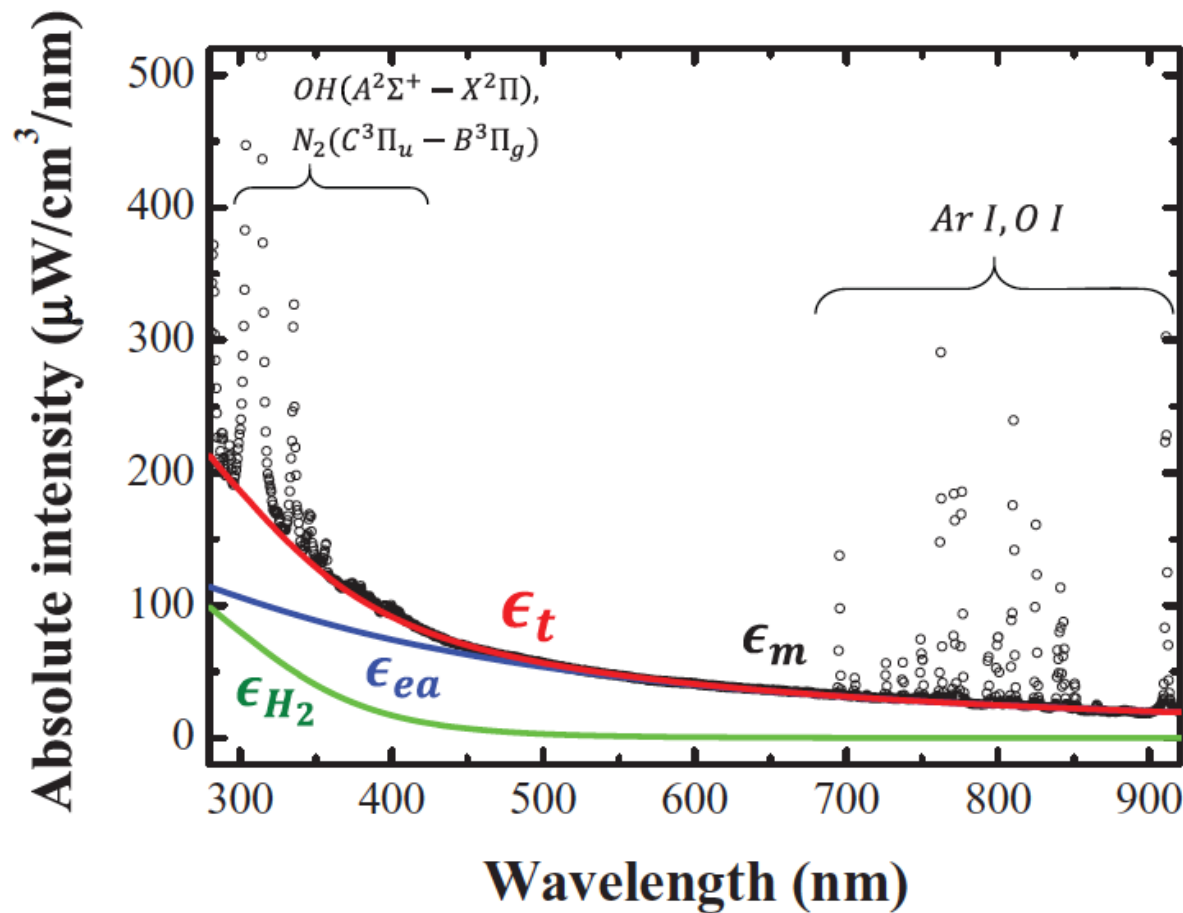
$$T_e = 2.5 \text{ eV}, N_e = 8.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

The measured spectra in the 13.56 MHz capacitive discharges with the input radiofrequency power of 200 W

Ref. [1]

Arプラズマジェット測定・解析例

(b)



- Heプラズマよりは良好なフィッティング
- 短波長側で N_2 が存在すると悪影響(後述)

$$T_e = 2.5 \text{ eV}, N_e = 6.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

筆者の個人的見解

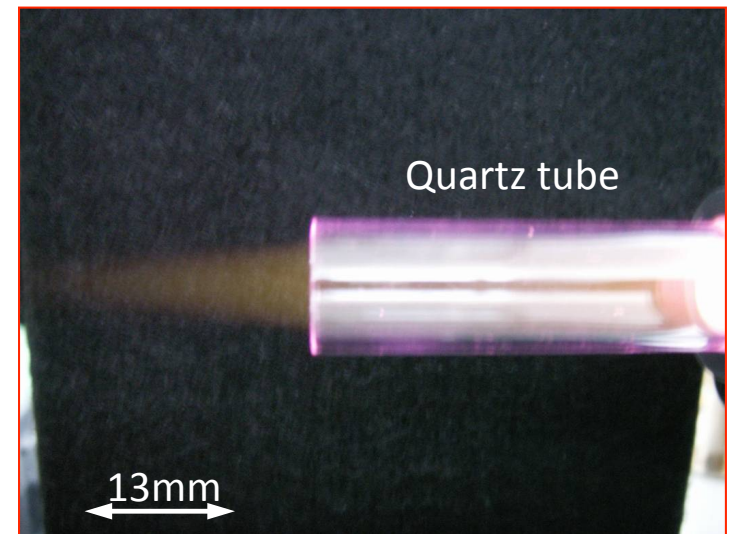
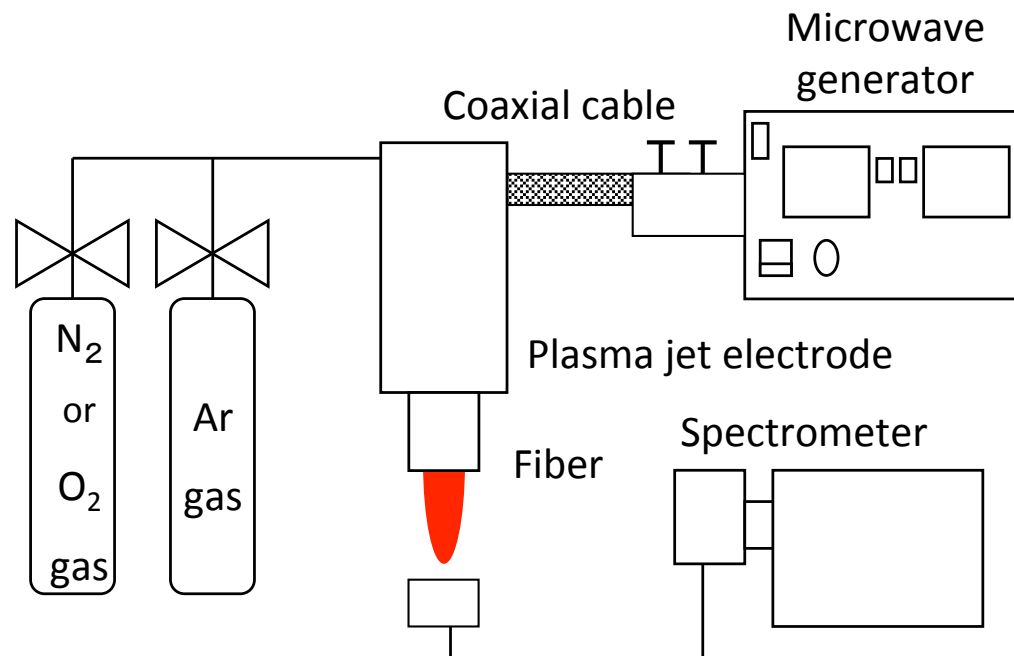
- $N_e \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ の大気圧He・Arプラズマで、
EEDFがMaxwellかどうかは疑問
 - 本年6月末ICPPでChoe先生に直接質問してみたが、納得できる回答は得られなかった。

$$\epsilon_{\text{ea}} = \sqrt{\frac{2}{m_e} \frac{n_e n_a}{\lambda^2} \frac{hc}{4\pi}} \int_{h\nu}^{\infty} Q_{\text{ea}}^{\text{B}}(\lambda, E) \sqrt{E} f(E) dE,$$

- **H₂成分の絶対量の校正**が、いまひとつ詳細には理解できない(定性的には納得できるが)
- 特に**窒素の混入時**、連続スペクトルは、このように明瞭に観測しにくい

筆者自身の過去のデータを再検討

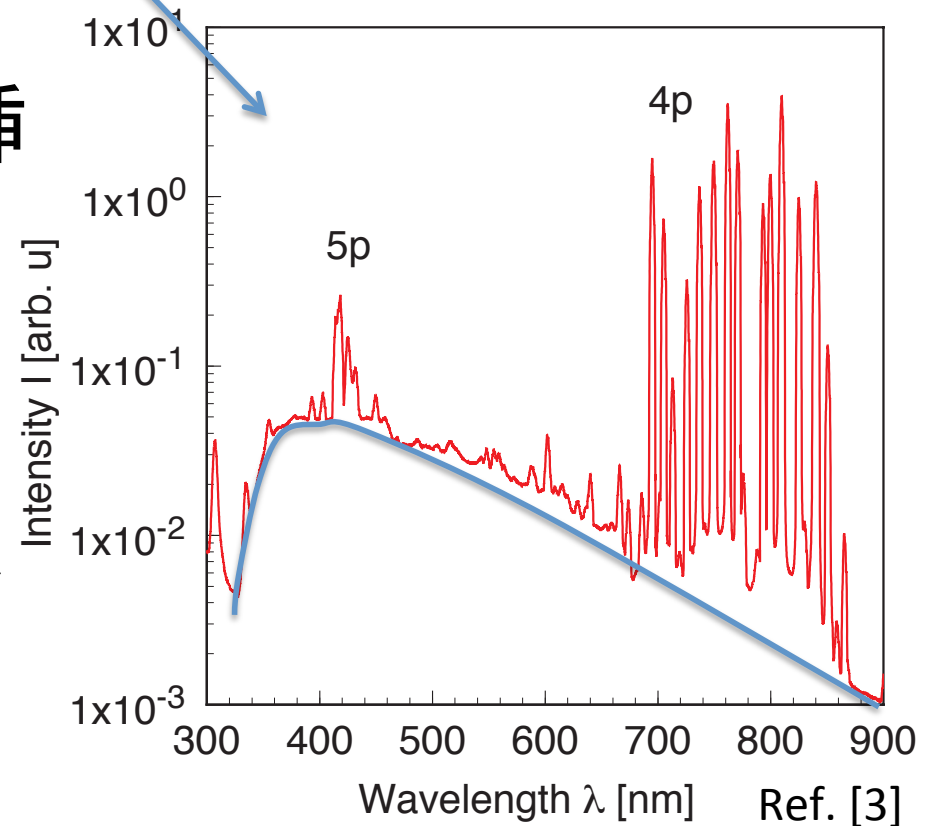
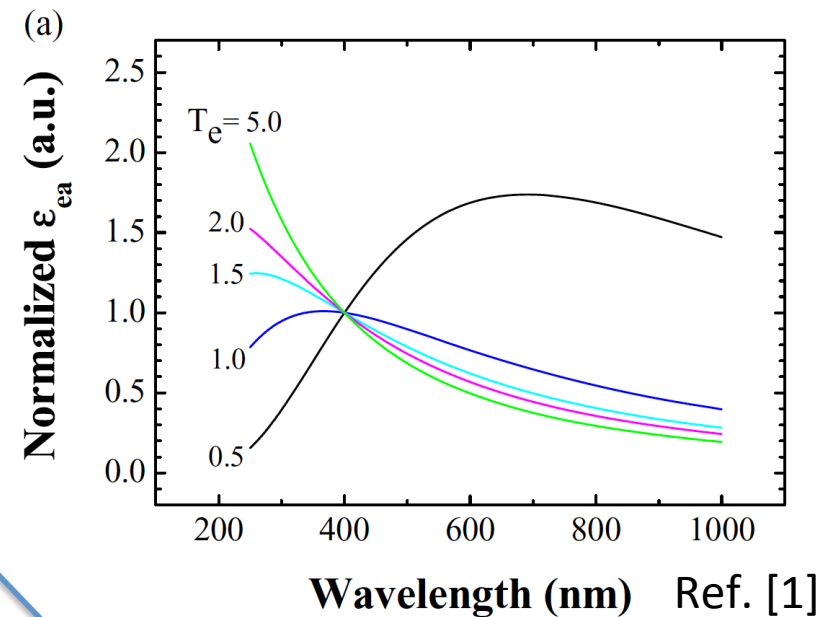
- 大気圧マイクロ波放電Arプラズマジェット
 - フィードガス 100% Ar, 10 L/min, 100 – 150 W
 - End-on観測



Ref. [2]

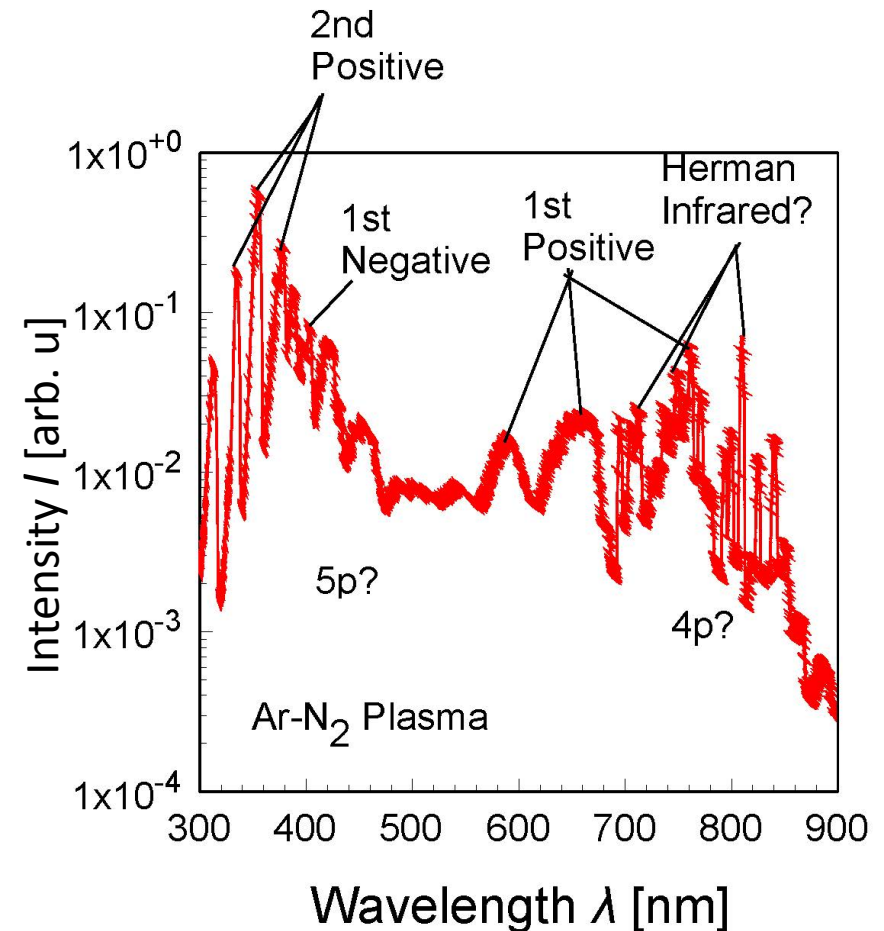
簡単な比較

- Pure-Arフィードの場合
- 連続スペクトルの粗い比較—ピーク波長内挿—から、 $T_e \sim 0.9$ eV程度と推測される。
 - 4p-5p線スペクトルから決定した値とほぼ一致



適用限界の例 — 窒素混入時

- フィードガス Ar 10 L/min, N₂ 0.5 L/min, 100 – 150 W
- 光量は十分だが...
- **連続スペクトルベースのフィッティングは困難**
- 窒素が相当量混入すると、適用困難



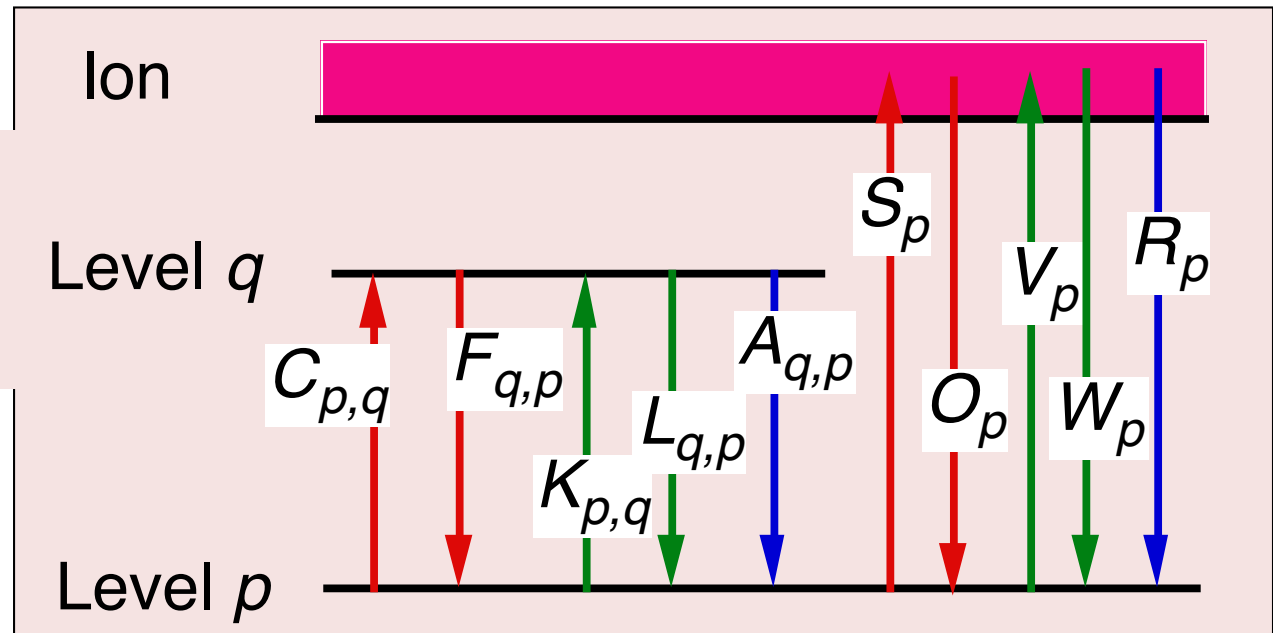
- そのほか、電離度が高すぎるとイオンが効き、困難

素過程ベースによる電子温度・密度診断～大気圧プラズマへの衝突輻射的アプローチの可能性

原子衝突を含めたCRモデル (Ref. [4])

• 素過程

赤線～電子衝突過程
緑線～原子衝突過程
青線～輻射過程



- 準安定には拡散損失や、基底状態との3体衝突も含める
- 光学的厚さ～オプティカルエスケープファクタとして含める

励起状態に対するレート方程式

- 第 p 準位数密度 N_p の時間変化

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_p = & \sum_{q < p} \left(C_{q,p} n_e + K_{q,p} N_1 \right) N_q + \sum_{q > p} \left(F_{q,p} n_e + L_{q,p} N_1 + \Lambda_{q,p} A_{q,p} \right) N_q \\ & - \left[\left(\sum_{q < p} F_{p,q} + \sum_{q > p} C_{p,q} + S_p \right) n_e + \left(\sum_{q < p} L_{p,q} + \sum_{q > p} K_{p,q} + V_p + B_p N_1 \right) N_1 \right. \\ & \left. + \sum_{q < p} \Lambda_{p,q} A_{p,q} + D_p / r^2 \right] N_p + \left[O_p n_e + W_p N_1 + \Lambda_p R_p \right] n_e^2 \\ & (p = 2, 3, \dots, 65) \end{aligned}$$

- 定常プラズマを模擬～励起状態密度の時間微分はゼロ
- **Maxwellian EEDFを仮定**
- 通常衝突輻射モデルと同様、定常解は電離進行プラズマ成分と再結合プラズマ成分の和

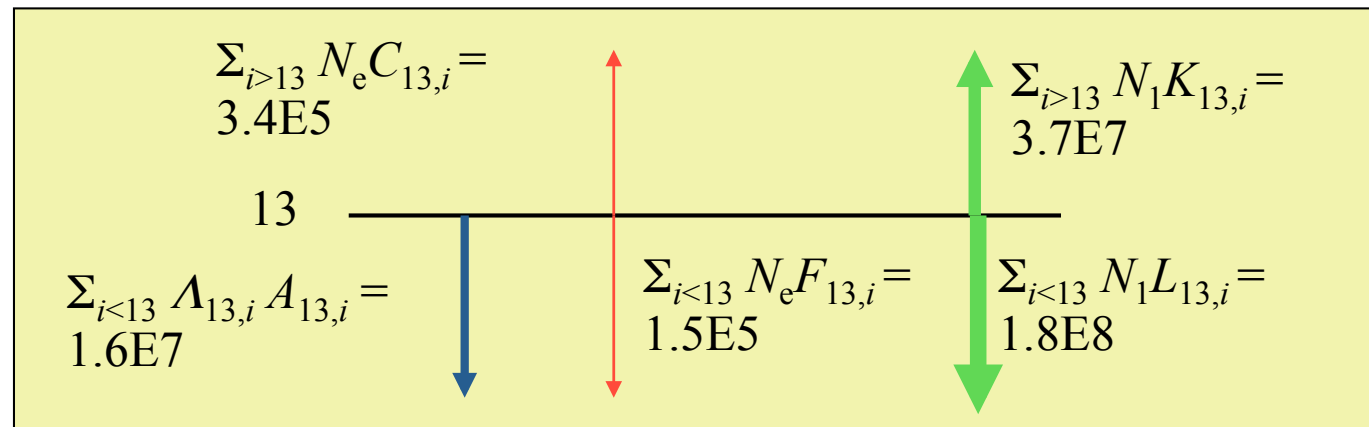
大きく2つに場合分けできる

1. 低電子密度 ($N_e < 10^{13} \text{cm}^{-3}$)
 - 流出過程として、**ガス衝突が電子衝突より頻繁**
 - 大気圧アルゴン、ガスが常温なら $N_e < 10^{13} \text{cm}^{-3}$
 - **ガス温度**が重要パラメータ
2. 高電子密度 ($N_e \geq 10^{13} \text{cm}^{-3}$)
 - 流出過程として、**電子衝突が主要**な場合
 - 大気圧アルゴン、ガスが常温なら $N_e \geq 10^{13} \text{cm}^{-3}$
 - 結局はガス衝突は効かなくなり、ガス温度も影響薄
 - **通常の衝突輻射モデル**に帰着する

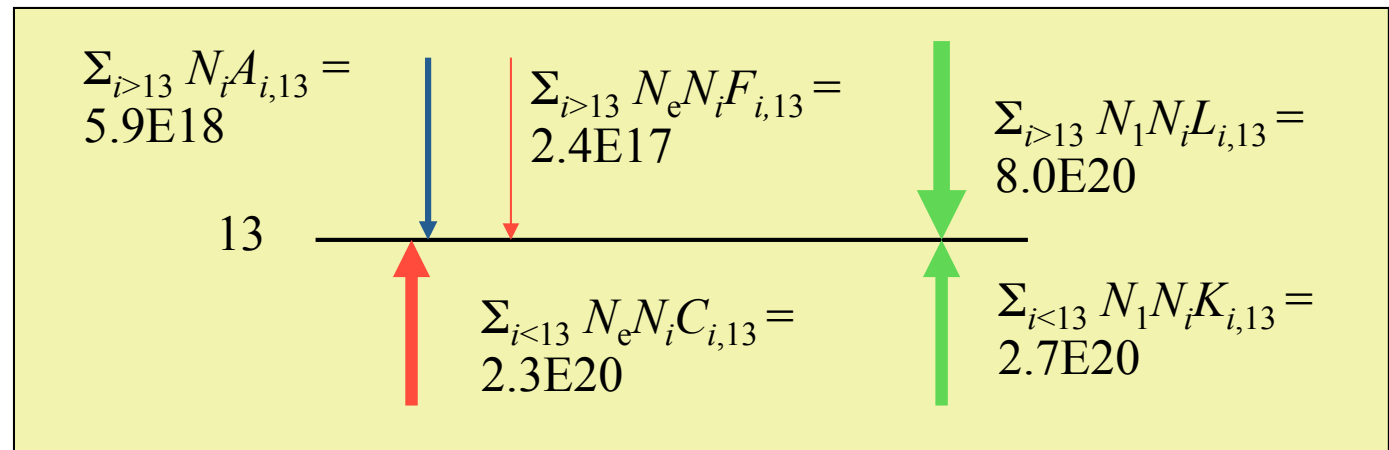
1. 低電子密度、大気圧時のポピュレーションレーション(5 eV, 10^{11} cm^{-3})

- 流出は特に、原子衝突が主要過程
- 流入は原子衝突及び電子衝突電離

流出
Depopulation
Frequency [s^{-1}]



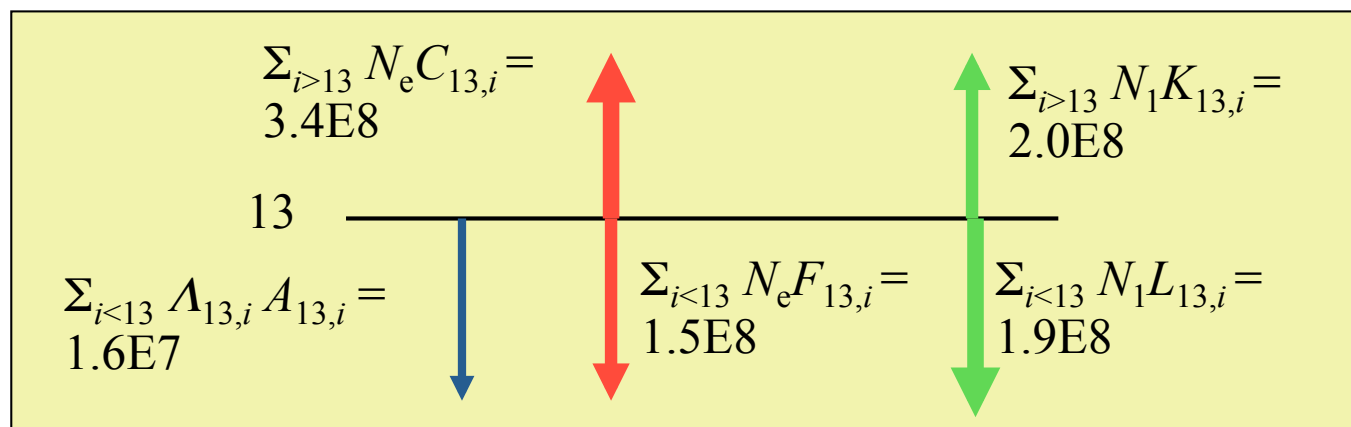
流入Population
Rate [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]



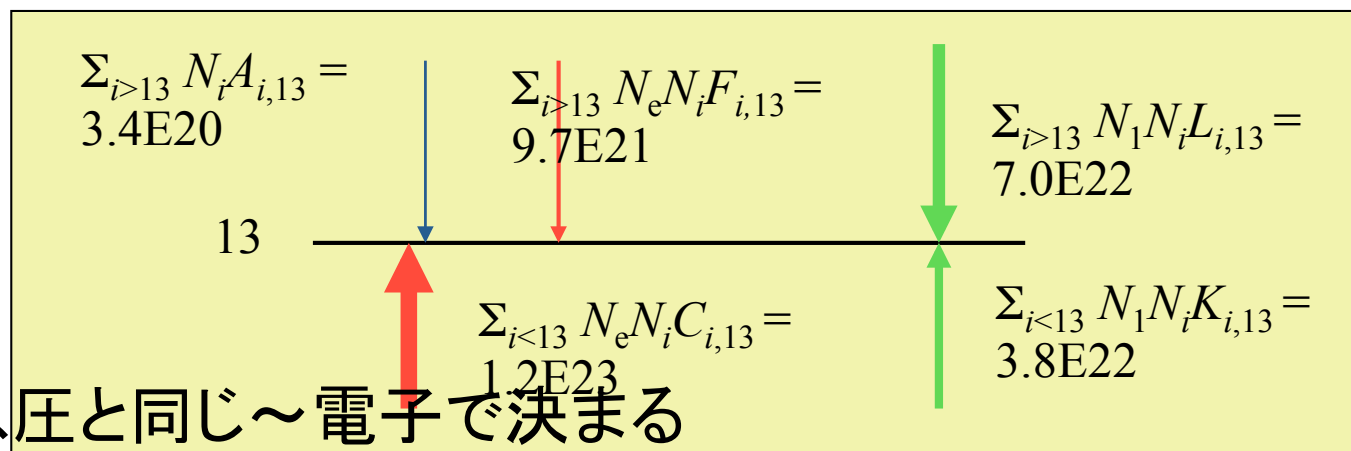
2. 高電子密度時のポピュレーション (大気圧, 5 eV, 10^{14} cm^{-3})

- 流入、流出共に、電子衝突周波数が原子衝突と同レベル

流出
Depopulation
Frequency [s^{-1}]



流入 Population
Rate [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]



- 低ガス圧と同じ～電子で決まる

筆者が使用している断面積・ レート係数の内、主なもの

- 電子衝突励起・脱励起 ($p < q$)
 - 許容遷移、パリティ禁制遷移、スピン禁制遷移の3通りに分け、エネルギー差でスケーリング
 - ただし、基底-準安定、準安定相互は別扱い

- 許容

$$\sigma_{pq}^A = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\epsilon_1^H}{\epsilon_{pq}} \right)^2 f_{pq} \alpha_{pq}^A U_{pq}^{-1} (1 - U_{pq}^{-1}) \ln(1.25 \beta_{pq} U_{pq})$$

a_0 ボーア半径

ϵ_1^H 水素原子電離エネルギー

ϵ_{pq} エネルギー準位差

f_{pq} 振動子強度

U_{pq} 規格化した電子エネルギー $U_{pq} = \epsilon / \epsilon_{pq}$

α_{pq}, β_{pq} フィッティングパラメーター

- 許容遷移

$$\sigma_{pq}^A = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1^H}{\varepsilon_{pq}} \right)^2 f_{pq} \alpha_{pq}^A U_{pq}^{-1} \left(1 - U_{pq}^{-1} \right) \ln \left(1.25 \beta_{pq} U_{pq} \right)$$

a_0 ボーア半径

ε_1^H 水素原子電離エネルギー

ε_{pq} エネルギー準位差

f_{pq} 振動子強度

U_{pq} 規格化した電子エネルギー $U_{pq} = \varepsilon / \varepsilon_{pq}$

α_{pq}, β_{pq} フィッティングパラメーター

- パリティ禁制

$$\sigma_{pq}^P = 4\pi a_0^2 \alpha_{pq}^P U_{pq}^{-1} \left(1 - U_{pq}^{-1} \right)$$

- スピン禁制

$$\sigma_{pq}^S = 4\pi a_0^2 \alpha_{pq}^S U_{pq}^{-3} \left(1 - U_{pq}^{-2} \right)$$

Ref [4]

- Q&C:「こんな単純化したものでいいのか？」

- A: そこそこ実験結果をよく説明している。

- A: 1つ1つを論われると苦しい。統計をあげると改善する

- ガス衝突クエンチ(原子衝突励起・脱励起)
 - 閾値近傍の立ち上がりを線形近似、閾値近傍のみが効くと仮定、断面積は

$$Q_{pq} = b_{pq} (E - \varepsilon_{pq})$$

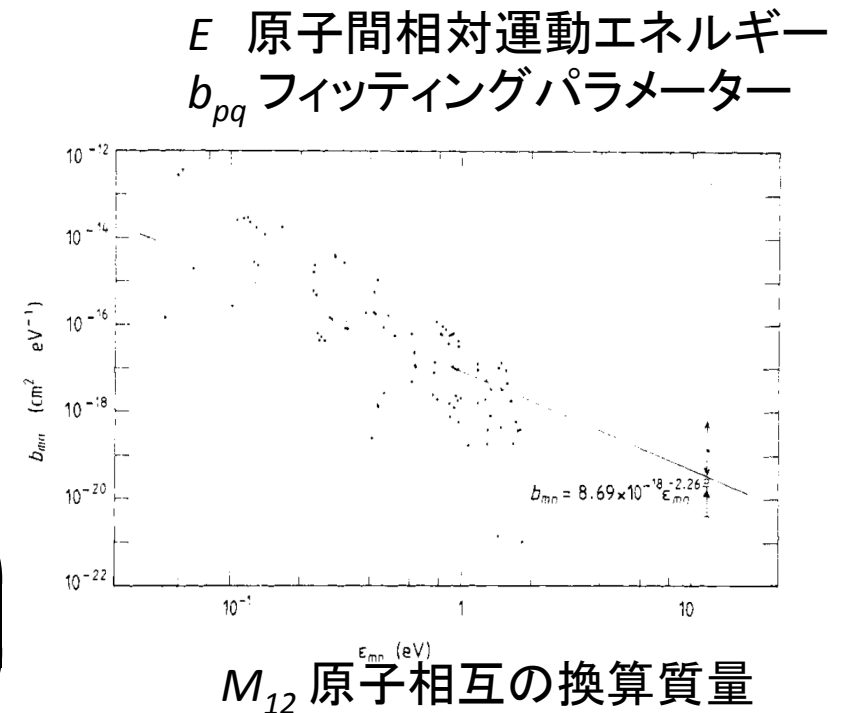
$$b_{qp} = 8.69 \times 10^{-18} \varepsilon_{pq}^{-2.26} \left[\text{cm}^2 / \text{eV} \right]$$

- 速度係数として

$$K_{pq} = 2 \left(\frac{2kT_g}{\pi m_{12}} \right)^{1/2} b_{qp} (\varepsilon_{pq} + 2kT_g) \exp \left(-\frac{\varepsilon_{pq}}{kT_g} \right)$$

- 基底-準安定, 準安定相互は別扱い

- あまり良いフィッティングではない (認めざるを得ない)
- 角運動量・スピンに関係なく定めていいのか？
 - 答えきれていない



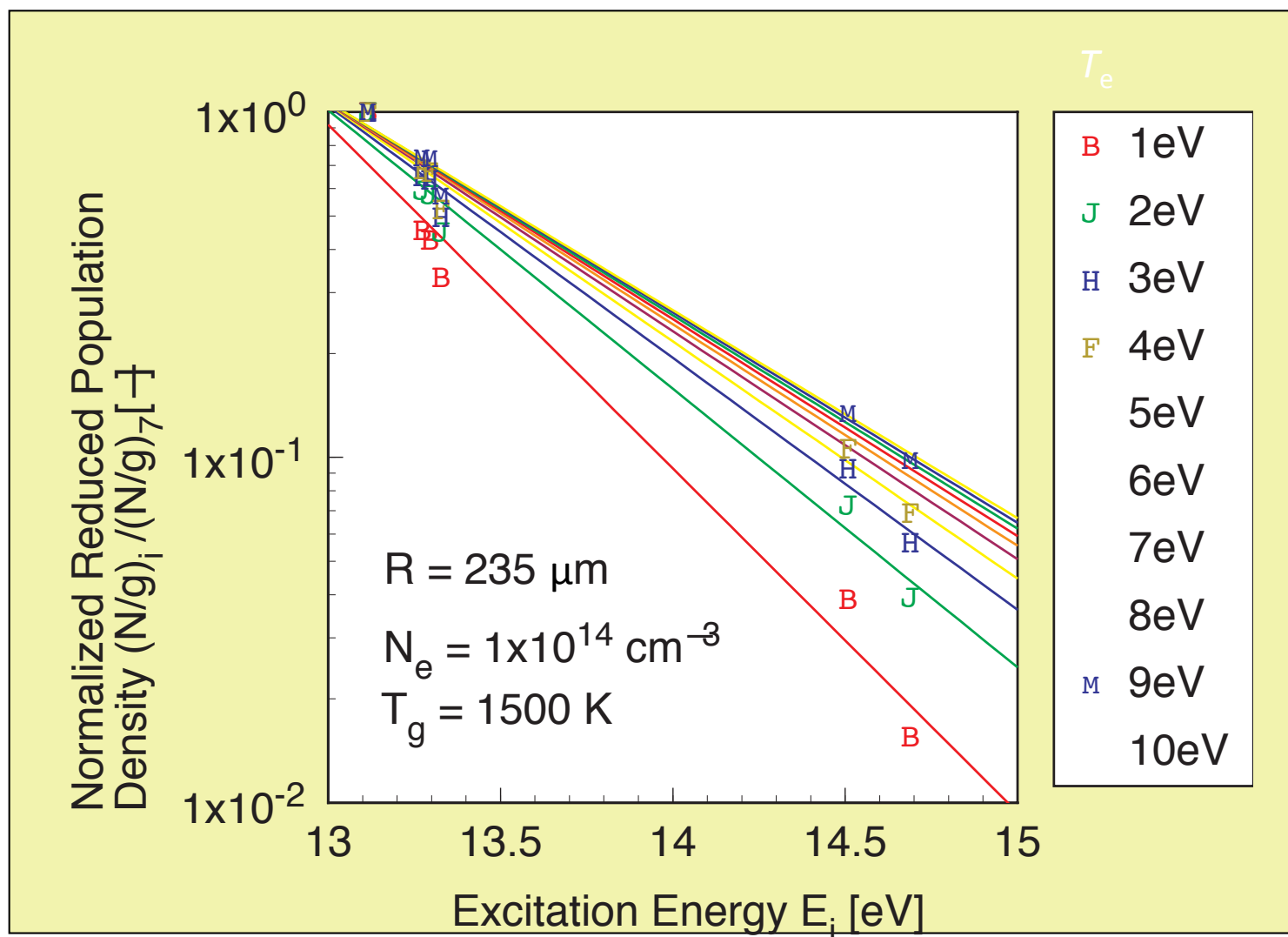
現実的大気圧非熱平衡プラズマOES

- 2線強度比～確度が落ちる
 - 実験結果を整理する際のA係数の誤差、衝突輻射計算の各種の速度係数の誤差、等
- LTEの場合のボルツマンプロット法が何故いいか？
 - 多数の線強度測定により、統計精度が向上。
- **多数の線測定による励起温度**が使えないか？
 - 励起温度と電子温度の間に対応があれば、Look up Tableを計算により作製し
 - 励起温度測定から、電子温度を推測可能なはず

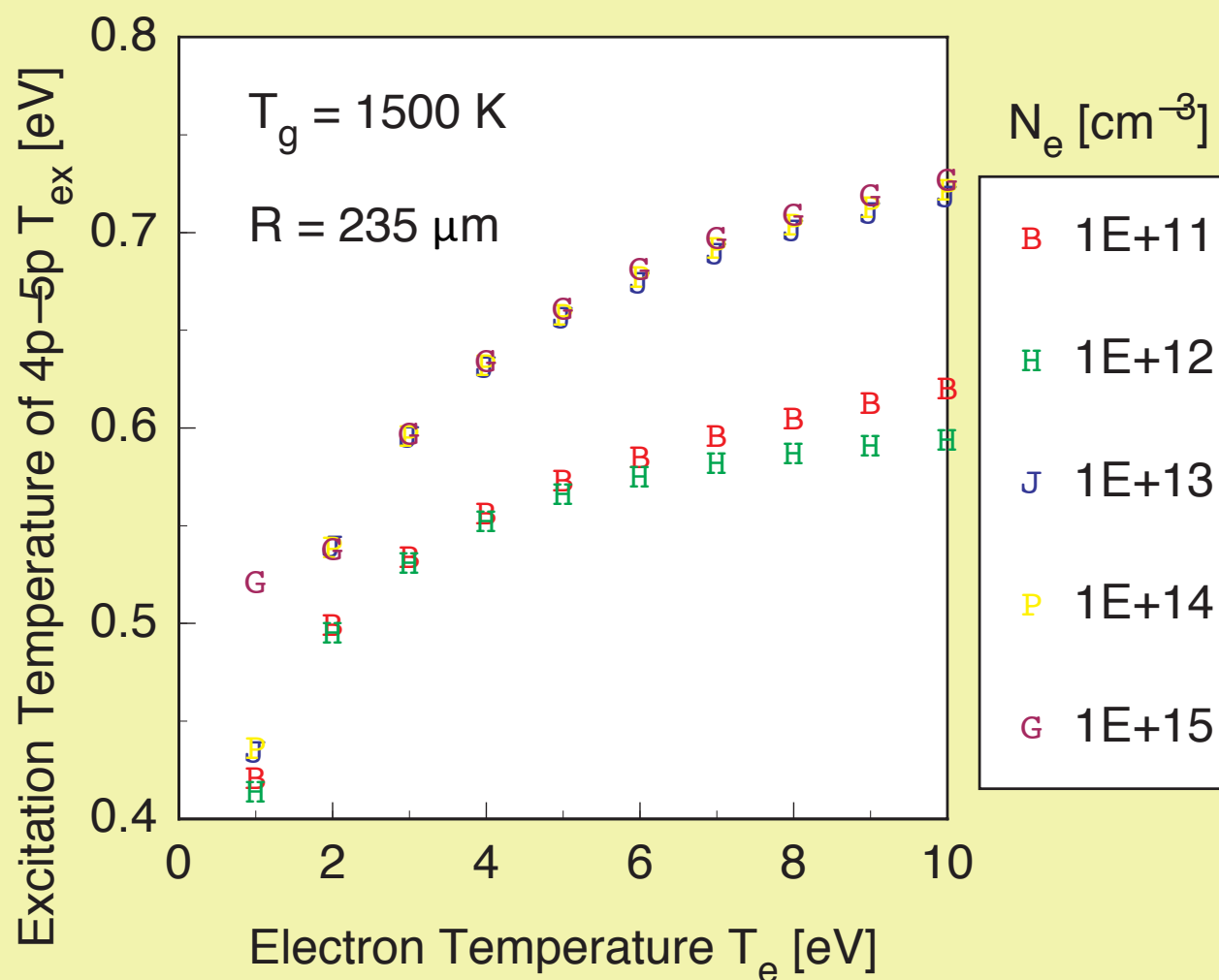
励起温度を求めるのに用いる準位

- アルゴンプラズマの励起状態で、測定の容易なもの
 - **5p** (~14.5 eV, 415 – 428 nm(に数本))
 - **4p, 4p'** (13.2 – 13.4 eV, 696 – 751 nm(に数本))
- これら励起温度は測定容易
- これら準位で定義される励起温度 T_{ex} と、電子温度 T_e の関係を数值的に検討

励起温度(4p-5p)の決定法



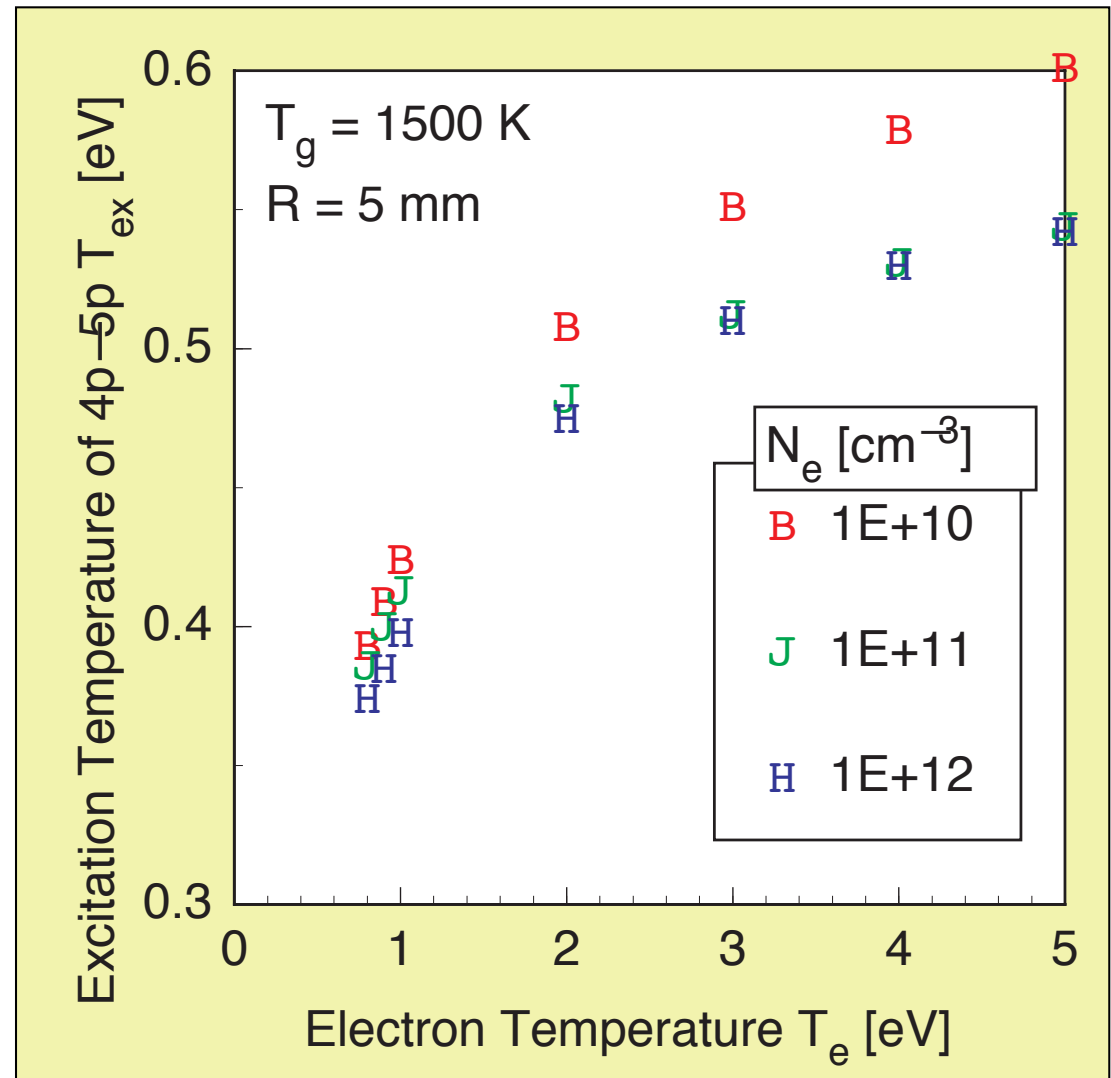
励起温度 T_{ex} と電子温度 T_e の関係



- N_e により大きく2つに分かれる
- 原子衝突が支配的($N_e \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)なグループ、電子衝突が原子衝突と同レベルのグループ($N_e \sim 10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)
- グループ内部では T_{ex} の N_e 依存性小
- 例外: $N_e = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の時の $1\text{eV} \sim$ 再結合項が支配的、傾向は異なる

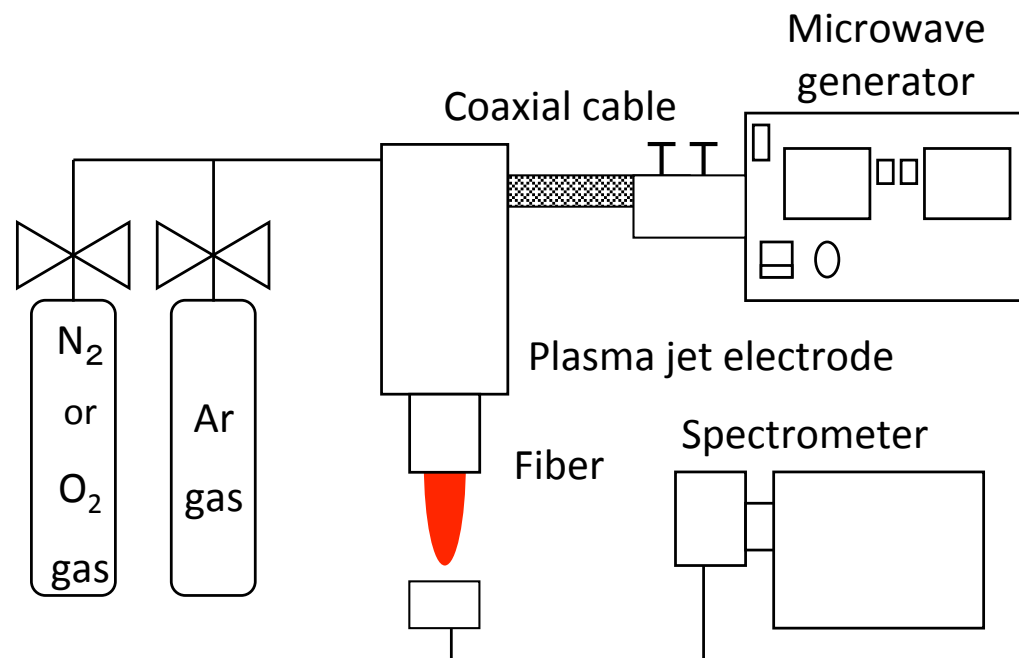
低電子密度領域での電子密度依存性

- 低電子密度領域では、励起温度への電子密度の影響は小さい
 - 今回の測定領域($T_{\text{ex}} \sim 0.4$ eV程度)では $10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の変化に対して電子温度 ± 0.1 eV程度の誤差

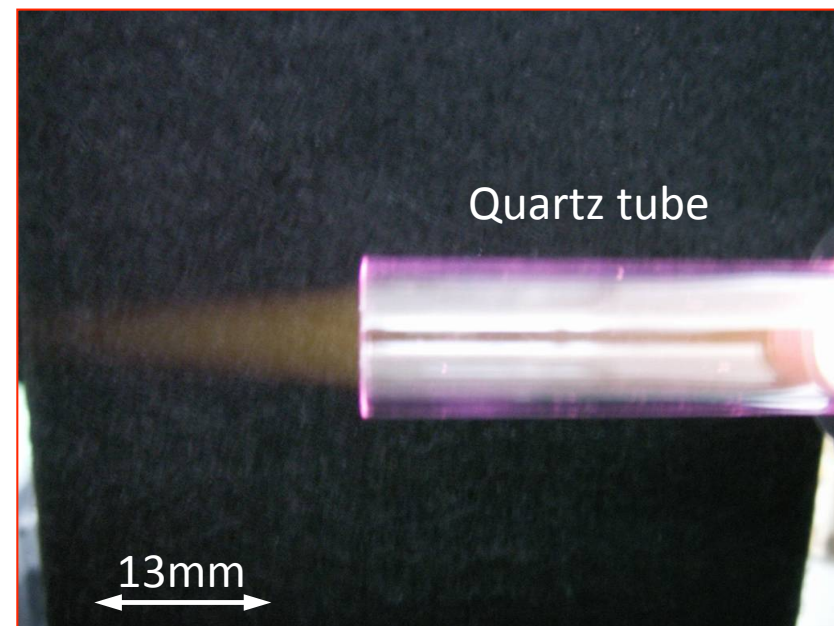


実験 (Yuji *et al.* 2007, 2009)

- ・ 同軸ケーブルを使用した同軸型
- ・ 小型で高密度なラジカル生成
- ・ アルミニウムアンテナを使用



Schematic diagram of the experimental setup



放電条件

マイクロ波 2.45 GHz

Ar 流量 : 10 L/min

N_2 流量 : 0.1 – 0.5 L/min

(回転温度測定時のみ)

Input power : 100 – 150 W

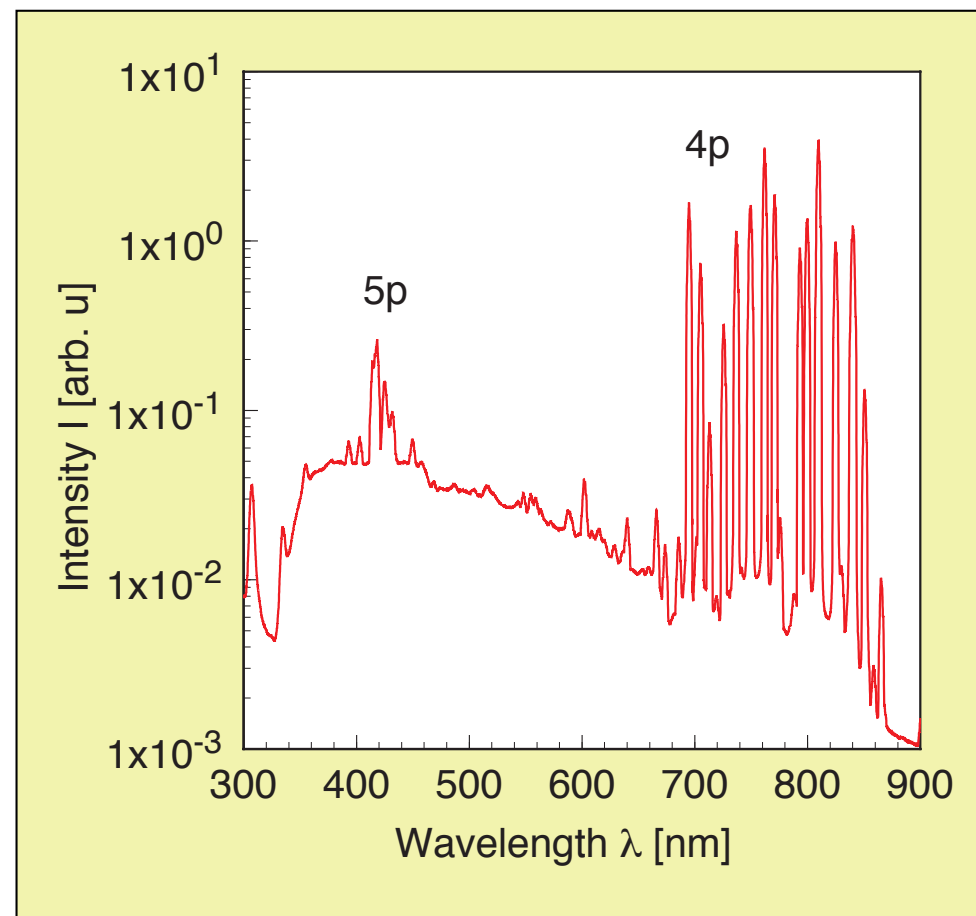
- End-onタイプの観測
- 最も明るい放電部分を計測したことに対応

・ 放電管内部の電離進行
プラズマ部

Ref. [2]

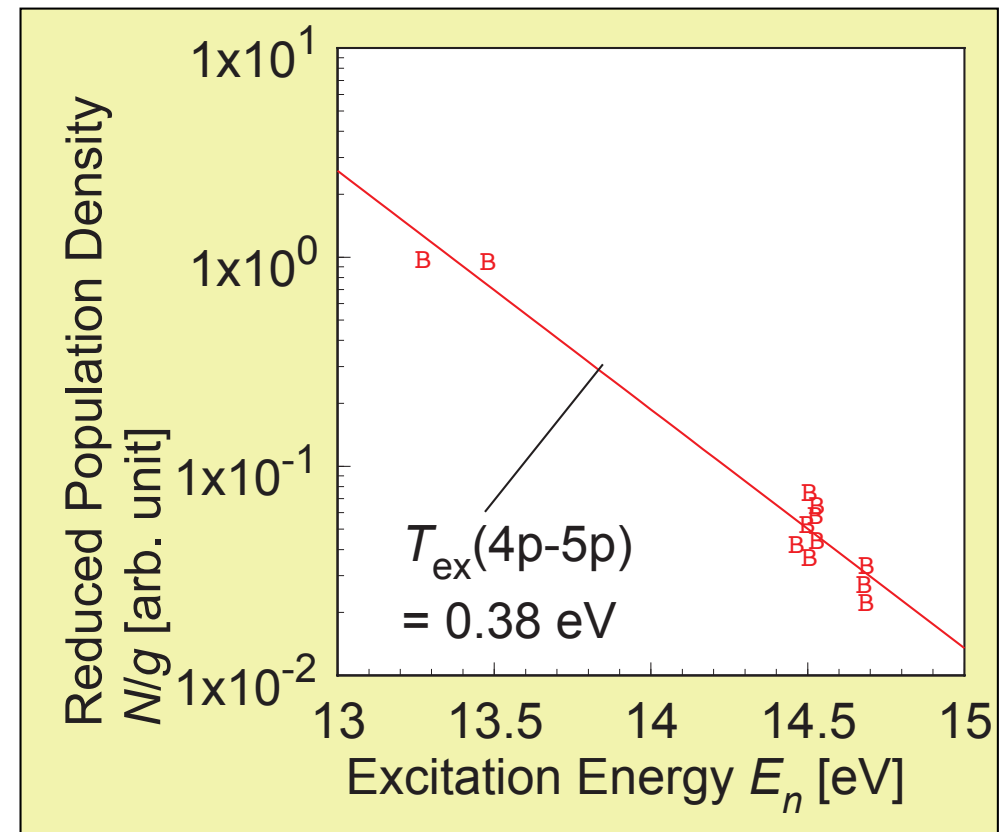
大気圧Arプラズマの分光計測結果

- 4p, 5p準位は良好な強度で測定可能
- 分光系の相対感度校正を施し、ボルツマンプロットを作成



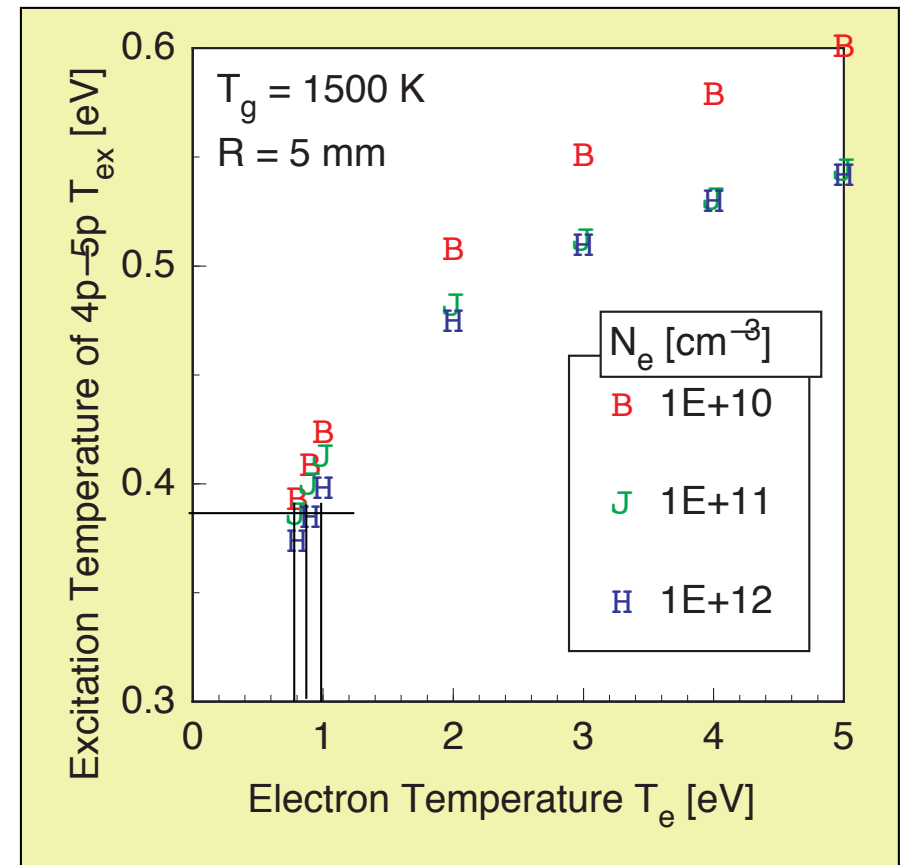
Ar I のボルツマンプロット

- 今回の実験条件では、励起温度 $T_{\text{ex}}(4p-5p) \sim 0.38 \text{ eV}$ 程度の低い値となった。



電子温度の推定

- 励起温度-電子温度の対応グラフにて、 $T_g = 1500 \text{ K}$ として対応関係を見ると、 $T_e = (0.9 \pm 0.1) \text{ eV}$ 程度と結論される。
 - なお、電子密度は未知量として残し、それに対応し誤差を見積もった。
 - 連続スペクトルから求めた値と一致!



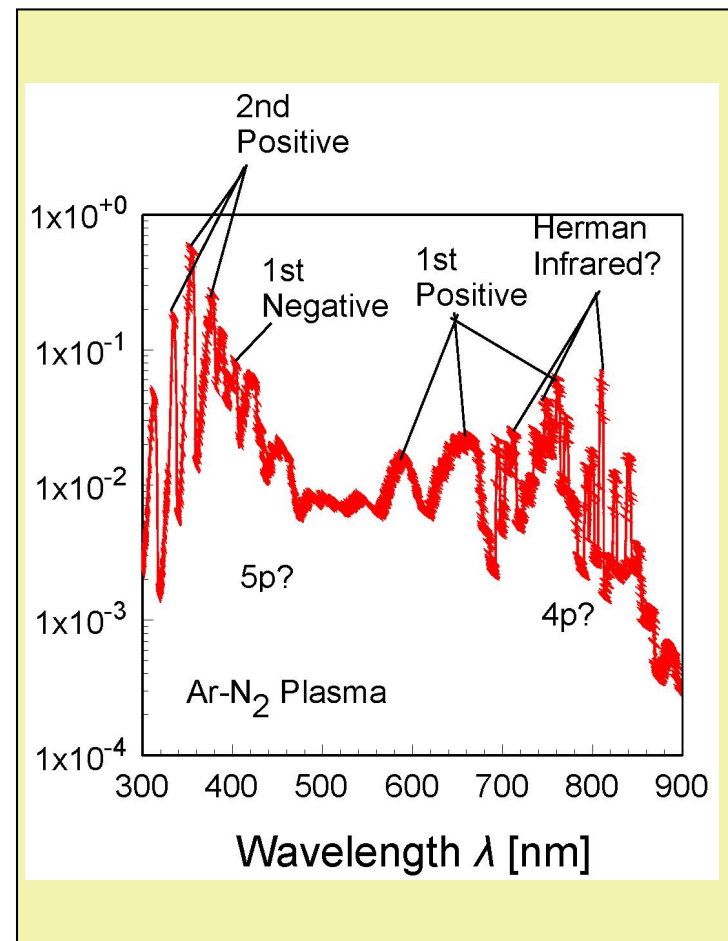
T_g が既知, あるいは $T_e < 1.5 \text{ eV}$ の場合、電子密度が $T_{ex} - T_e$ の關係に他のパラメータが効きにくくなり、 T_{ex} から T_e を求められる。

この考察に関する感想

- このプラズマの電子温度につき、
 - 連続スペクトル解析から $T_e \approx 0.9 \text{ eV}$
 - 線スペクトルCRモデル解析から $T_e \approx 0.9 \text{ eV}$
- 2つの異なる原理を用いた測定で値が一致
 - 信頼度の上昇！
 - 新しい測定法を提案する場合、異なる方法でクロスチェックをすることは非常に重要

本方法の限界 — 放電室にN₂が注入されると...

- 窒素を混入したプラズマの場合
 - 窒素バンドスペクトルが卓越し、**Ar Iの発光線で励起温度を求めることが困難**
- この場合はN₂分子の**電子励起準位(振動励起も含む)CRモデルが必要**
 - $\text{Ar}^* + \text{N}_2(X, v'') \rightarrow \text{Ar} + \text{N}_2(C, v')$
 - $\text{He}^* + \text{N}_2(X, v'') \rightarrow \text{He} + \text{N}_2^+(B, v') + e^-$などの断面積が v', v'' に依存した形で必要
 - **State-to-state approachの必要性**(Ref[6])
 - 酸素の場合も
 - $\text{Ar}^* + \text{O}_2(X, v'') \rightarrow \text{Ar} + \text{O}(Y) + \text{O}(Z)$ など
- 容易ではない



今後期待すること～CRモデルで使う
原子分子データについて

原子分子データについて

- 先ほど紹介した、**励起状態間の**
 - **電子衝突励起・脱励起断面積**
 - アルゴン**原子衝突励起・脱励起断面積**
- 加えて、**アルゴン準安定**による
 - 酸素や窒素、**プロセスガスの励起脱励起断面積**
- などのデータベースの充実が望まれます！

本発表のまとめ

- 大気圧非平衡プラズマについて
 - 連続スペクトルによる電子温度・密度測定のレビューと、
 - 素過程ベースによる電子温度・密度診断～大気圧プラズマへの衝突輻射的アプローチの可能性のレビューを行い、
- それぞれの長短を考察した

まとめ (つづき)

- **連続スペクトルによる T_e , N_e 測定 — 有望!!!**
 - ただし H_2 や N_2 混入時は要検討
 - **電子エネルギー分布の依存性に関して検討が待たれる**
- 素過程ベースCR的方法
 - 原子分子データに依存
 - **Ar, Heの励起状態間の電子/ガス衝突遷移励起速度係数**
 - Ar, He準安定と反応性気体分子との**詳細な断面積、速度係数により、CRモデル、グローバルモデルの精緻化**が課題

参考文献

- [1] Sanghoo Park, Wonho Choe, Holak Kim and Joo Young Park, Plasma Sources Sci. Technol., **24**, 034003 (2015).
- [2] T. Yuji, S. Fujii, N. Mungkung and H. Akatsuka, IEEE Trans. Plasma Sci., **37**, 839–845 (2009).
- [3] H. Akatsuka, T. Yuji, T. Urayama, R. Raju and S. Fujii, Proc. CAPP2007, CD-ROM Oral 1-4, Gent, Belgium (2007).
- [4] H. Akatsuka, Phys. Plasmas, **16**, 043502 (2009).
- [5] H. Akatsuka, T. Yuji, R. A. El-Koramy, Proc. SPP34/SPSM29, P2-2 (2017).
- [6] M. Capitelli, R. Celiberto, G. Colonna, F. Esposito, C. Gorse, K. Hassouni, A. Laricchiuta and S. Longo, Fundamental Aspects of Plasma Chemical Physics – Kinetics Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, **85** (2016).