N₂ ガス直流グロー放電プラズマの精密な振動温度の 分光学的診断法とその適用

正員 西 嶋 喜代人 (福岡大)

正員 水 田 佳 男 (福岡大)

An Accurate Diagnostic Method with Emission Spectroscopy on Vibrational Temperatures and its Application for DC-Glow Discharge Plasma in N₂ Gas

Kiyoto Nishijima, Member, Yoshio Mizuta, Member (Fukuoka University)

More accurate measurement of the vibrational temperature for a DC-glow discharge plasma with N₂ gas has been attempted using the spectroscopic diagnostics. The vibrational temperatures were determined from vibrational intensity distributions of the second positive system bands (the $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ emissions, $\Delta v = -2$) in N₂ spectra. These vibrational distribution of the spectrum system have also been adjusted in the present calculations so as to fit experimental spectral intensity and theoretical spectral intensity which depend on rotational temperature and gas pressure. From this diagnosis, the errors associated with the measured vibrational temperature are estimated to be of the order of 6%. However, the present developed diagnosis has also been applied to measure the vibrational temperatures of a negative glow region with the discharge current density on DC-glow discharge plasma in N₂ gas.

キーワード：直流グロー放電，N₂ ガス，振動温度，分光学的診断

1. ま え が き

N₂ ガスを含む気体放電は，CO₂ レーザ，N₂ レーザ また空気を原料とするオゾナイザなどに利用されると共に，空気の絶縁破壊メカニズムとも関連する。なかでも，N₂ ガス直流グロー放電プラズマは，N₂ の基底電子準位の振動励起によって，その電気伝導機構が影響⁽¹⁾を受け，放電相転移⁽²⁾を生じる。

著者らの一連研究⁽³⁾⁽⁴⁾は，数 Torr 以上の気体圧力での直流グロー放電に関して精密な回転温度（N₂ 分子の並進運動と回転運動がエネルギー平衡を達成している条件下では気体温度）と振動温度を分光学的に診断する技術の確立に向けられた。特に，振動温度の分光学的診断法⁽⁵⁾には，気体圧力と回転温度とを考慮する必要があることが判明した。

本研究では，N₂ の 2nd positive system バンドの放電スペクトル強度分布に与える気体圧力と回転温度の

依存性を数値解析で明らかにすると共に，実測したスペクトル強度分布とも比較している。その結果，回転温度と気体圧力に依存するスペクトル強度分布の解析と実測の一致が良いことが確認された。また，本分光学的振動温度の診断法は，N₂ ガス直流グロー放電プラズマの負グロー領域に適用され，放電電流密度の上昇に伴う振動温度の増大を明らかにした。

なお，提案した振動温度の診断法は，同一放電条件下での測定誤差が約 6% 以下であり，放電パラメータの変化に伴うプラズマ状態を十分に把握できるものと考えられる。

2. 精密な振動温度の診断法

N₂ の 2nd positive system バンドの (0, 2) 系列を使った振動温度 T_v の導出法は，Bleekrode⁽⁶⁾の方法を基本的に用いているが，次の点に改良を加えた。

(1) N₂ の 2nd positive system バンドの (0, 2) 系

列の(0, 2)と(2, 4)遷移での回転スペクトル強度分布のピーク値の比を利用する。

(2) 分光器を含めたスペクトル検出系でのスペクトル広がり効果装置関数で考慮する。

(3) T_v 計測に与える回転温度 T_r (= 気体温度 T_0) の効果を考慮する。

(4) $C^3\Pi_u$ の各振動単位の励起分子数密度に与える気体圧力 P に依存したクエンチング効果と上位振動単位からのスケード励起を考慮する。

〈2・1〉 N_2 の 2nd positive system バンド (0, 2) 系列の理論スペクトル強度 N_2 の 2nd positive system バンド (0, 2) 系列の理論的スペクトル強度を導出するには、図 1 に示した N_2 分子の電子励起準位と各準位間の遷移過程を考慮することが必要である。導出する振動温度 T_v は、 N_2 の電子基底準位 $X^1\Sigma_g^+$ の各振動準位 $v(v=0\sim 11)$ を考慮) に対する励起分子密度 N_v の分布と関係する。ここで、 N_v の値は Boltzmann 則に従う T_v の関数として仮定する。従って、 N_v は $X^1\Sigma_g^+$ の全分子数密度 N が与えられると、 T_v の関数として計算される。

次に、 $X^1\Sigma_g^+$ の各振動単位の励起分子は、電子の衝突励起により $C^3\Pi_u$ へ遷移する。このときのフランクコンドン係数に related した相対遷移確率 $A_{vv'}$ は、Benesch⁽⁷⁾ らによって導かれている。よって、 $C^3\Pi_u$ の各振動単位 v' へ単位時間あたり電子によって励起される相対的分子数密度 $N_v'(T_v)$ は次式で与えら

図 1 N_2 分子の電子準位と振動レベルの概略図と電子遷移過程

Fig. 1. A schematic diagram of electronic states and vibrational levels of N_2 molecule and electron transition process between each levels.

れる。

$$N_v'(T_v) = N \sum_{v=0}^{11} A_{vv'} N_v \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 N_{ex} : $X^1\Sigma_g^+$ から $C^3\Pi_u$ への電子の励起周波数であり、電子エネルギーに依存する量

(1) 式の計算により、 $C^3\Pi_u$ の $v'=0, 1, 2, 3$ の各々の相対励起分子密度 N_0, N_1, N_2, N_3 が導出される。

一方、 $C^3\Pi_u$ の $N_v'(T_v)$ は、この電子準位の振動温度を T_v と仮定できれば、 $X^1\Sigma_g^+$ と同様に Boltzmann 則にしたがう。このことは、例えば N_0 と N_2 の相対励起分子数密度比が次の関数を満たすことを意味する。

$$\frac{N_2}{N_0} = \frac{\exp(-E_2/kT_v)}{\exp(-E_0/kT_v)} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 E_0 と E_2 は $C^3\Pi_u$ の $v'=0$ と $v'=2$ での振動エネルギーで既知量であり、また k は Boltzmann 定数である。(2) 式から、 N_2/N_0 比は T_v の関数であり、しかも T_v に依存することが(1)式からわかる。この N_0 と N_2 を直接実測できるならば、(1)と(2)式から T_v と T_v' を導出することが可能となる。しかしながら、 N_0 と N_2 の直接的な実測ができないことから、 N_2 と $C^3\Pi_u$ から $B^3\Pi_g$ への遷移に伴う強い発光の 2nd positive system バンド (0, 2) 系列のスペクトル強度が利用される。

$C^3\Pi_u(v') \rightarrow B^3\Pi_g(v'')$ 遷移 (図 1 参照) に伴う相対理論スペクトル強度⁽⁸⁾ $I_{v'v''}(\lambda_0)$ は、著者らの精密な相対回転スペクトル強度⁽⁹⁾ $I_{rot}(\lambda_0, T_r)$ を用いると次式で与えられる。

$$I_{v'v''}(\lambda_0) = N_v'(T_v) A_{v'v''} h\nu I_{rot}(\lambda_0, T_r) \dots\dots (3)$$

ここで、 λ_0 : 計測されるスペクトル波長で、 $A_{v'v''}$: $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ 遷移に伴う相対遷移確率⁽⁷⁾、 h : プランク定数、 ν : λ_0 の波長に対応するスペクトルの周波数

〈2・2〉 気体圧力による相対理論スペクトル強度の変化 (3) 式での $I_{v'v''}(\lambda_0)$ は、 $N_v(T_v)$ の放射解消のみで決定されることを意味する。しかし、 $N_2(C^3\Pi_u)v'$ の励起分子は、高い気体圧力のもとでは $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ との衝突によって振動励起解消や電子励起クエンチングにより他の励起準位へ放射を伴わず遷移する。なお、 $N_2(C^3\Pi_u)v'$ と電子との衝突による励起解消は、各々の粒子の密度が小さいことから考慮していない。これらのクエンチング過程⁽⁶⁾は、表 1 に示すように放射解消係数 $K_{rv'}$ 、振動解消係数 $K_{vv'}$ そして電子励起クエンチング係数 $K_{ev'}$ をもつことが N_2 ガスについて実測されている。そこで、 $C^3\Pi_u$ の各振動

表 1 $N_2(C^3\Pi_u)$ の解消反応係数
Table 1. Deactivation rate of the $N_2(C^3\Pi_u)$.

$v' = 3$	$K_{r2}(K_{r3})$	$K_{e2}(K_{e3})$	$K_{v2}(K_{v3})$
$v' = 2$	2.4×10^{-2} (ns^{-1})	8.5×10^{-4} ($\text{ns}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$)	3.6×10^{-4} ($\text{ns}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$)
$v' = 1$	K_{r1}	K_{e1}	K_{v1}
	2.2×10^{-2} (ns^{-1})	3.1×10^{-4} ($\text{ns}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$)	5.4×10^{-4} ($\text{ns}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$)
$v' = 0$	K_{r0}	K_{e0}	
	2.4×10^{-2} (ns^{-1})	4.3×10^{-4} ($\text{ns}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$)	

単位 $v'=0 \sim 3$ にある励起分子のうち $B^3\Pi_g$ の電子単位へ放射を伴って遷移する割合を計算するため、気体圧力 P_N に依存したクエンチングファクタ $\phi_{qv'}$ を導出した。すなわち、 $\phi_{qv'}$ は定常状態を仮定して反応レート方程式から導出でき、具体的には、 $v'=0 \sim 3$ の単位に対する $\phi_{qv'}$ は各々次式で与えられる。

$v'=2, v'=3$ について：

$$\phi_{q2} = \phi_{q3} = \frac{K_{r2}}{K_{r2} + K_{e2}P_N + K_{v2}P_N} \dots\dots\dots (4)$$

$v'=1$ について：

$$\phi_{q1} = \left(1 + \frac{N_2}{N_1} \frac{K_{v2}P_N}{K_{r2} + K_{e2}P_N + K_{v2}P_N}\right) \times \left(\frac{K_{r1}}{K_{r1} + K_{e1}P_N + K_{v1}P_N}\right) \dots\dots\dots (5)$$

$v'=0$ について：

$$\phi_{q0} = \left\{1 + \left(\frac{N_1}{N_0} + \frac{N_2}{N_1} \frac{K_{v2}P_N}{K_{r2} + K_{e2}P_N + K_{v2}P_N}\right) \times \left(\frac{K_{v1}P_N}{K_{r1} + K_{e1}P_N + K_{v1}P_N}\right)\right\} \times \left(\frac{K_{r0}}{K_{r0} + K_{e0}P_N}\right) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 P_N : N_2 ガスの 20°C 換算気体圧力 (Torr)

従って、クエンチングファクタを考慮した相対理論スペクトル強度 $I_{qv'v''}(\lambda_0)$ は、(3)式を用いて次式で表される。

$$I_{qv'v''}(\lambda_0) = \phi_{qv'} I_{v'v''}(\lambda_0) \dots\dots\dots (7)$$

〈2・3〉 実測される相対スペクトル強度 実測される線スペクトルは、分光器を含むスペクトル検出系および放電プラズマ⁽⁹⁾のスペクトル線広がり効果とが関係する。従って、実測されるスペクトル強度を精密に評価するには、単一スペクトルの広がりに関係した装置関数の実測が不可欠である。

本研究の分光学的診断で用いられるスペクトルの検出装置は、前報のもの⁽²⁾と同一であるが、位置分解能

図 2 線スペクトルの広がり

Fig. 2. The measured and approximated line shapes for a rotational line.

とデータ処理の改善を図るために、高精度位置決め X-Y テーブル (最小駆動単位 5 μm) とマイクロコンピュータ⁽⁴⁾を付加している。本実験での更正用の線スペクトルは、波長同定が容易な N_2 1st negative system バンド (0, 0) の回転スペクトル (R 枝, 回転量子数 $J=13$) である。このスペクトルの強度分布を入力スリット幅 50 μm の逆分散 4.8 $\text{\AA}/\text{mm}$ の分光器を用いて計測した結果が図 2 に示される。実測された強度分布の形状 (同図中の実線) と一致する装置関数を導出すると、Phillips の関数⁽¹⁰⁾で表されることが判明した。従って、本研究の解析で用いられた装置関数 $g(\Delta\lambda)$ は、 λ_0 の中心波長に対して左側の部分においてスペクトル半値幅 $W=0.33\text{\AA}$ そしてす広がり $S=0.33\text{\AA}$ とし、右側の部分において $W=0.40\text{\AA}$ 、そして $S=0.82\text{\AA}$ として与えられた。なお、図 2 の形状の左右の非対称性は実測における調整によって取除くことができなかった。

以上のことから、実測されるであろう理論スペクトル強度 $\tilde{I}_{v'v''}(\lambda_0)$ は、(7)式のスペクトル強度に装置関数 $g(\Delta\lambda)$ を乗じたものとなり、次式で与えられる。

$$\tilde{I}_{v'v''}(\lambda_0) = g(\Delta\lambda) I_{qv'v''}(\lambda_0) \dots\dots\dots (8)$$

上式は、 N_2 の 2nd positive system バンド (0, 2) 系列の波長範囲 3,640 ~ 3,810 $\text{\AA}$ で数値解析される。よって、解析結果の相対スペクトル強度分布は、 T_r, T_v そして封入気体圧力 $P (=P_N T_r / 293)$ をパラメータとした波長の関数で表示される。

〈2・4〉 振動温度の計測法 N_2 の $X^1\Sigma_g^+$ 準位の振動励起分子数密度分布は、高い振動温度では振動励起分子同士でのエネルギー交換や電子、分子との衝突

図3 N₂の2nd positive systemバンド(0, 2) 系列のスペクトル強度分布の解析値

Fig. 3. Calculated intensity distribution of N₂ 2nd positive system bands at $v'-v'' = -2$.

図4 N₂の2nd positive systemバンド(0, 2) 系列のスペクトル強度分布の実験値

Fig. 4. Observed intensity distribution of N₂ 2nd positive system bands at $v'-v'' = -2$.

によるエネルギー交換⁽¹¹⁾などによって、厳密には Boltzmann 分布とはならない。しかし、振動エネルギーの小さい $v=0\sim3$ の振動準位の分子数密度分布は、ほぼ Boltzmann 分布に近いことが、Loureiro らの解析⁽¹¹⁾結果から仮定できる。従って、この低い振動準位の励起分子数密度分布を使って導出された T_v は、厳密な意味での振動温度でなく特性振動温度と呼ばれるものである。

図3は封入気体圧力 $P=30$ Torr, $T_r=595$ K で $T_v=3436$ K の場合について、(8)式より計算した N₂ の 2nd positive system バンド(0, 2)系列のスペクトル

図5 気体圧力をパラメータにした $I_p(2,4)/I_p(0,2)-T_r$ 特性

Fig. 5. $I_p(2,4)/I_p(0,2)$ ratio as a function of vibrational temperature, with gas pressure as parameter.

強度分布である。 $C^3\Pi u(v') \rightarrow B^3\Pi g(v'')$ 遷移の各バンドスペクトルを(0, 2), (1, 3), (2, 4), (3, 5)で表示するとき、各々のスペクトル強度分布のピーク値は、3805 Å, 3755.5 Å, 3710.6 Å そして 3671.8 Å の波長の位置に現れる。

一方、図4は $P=30$ Torr で放電電流が 2 mA の直流グロー放電の負グローで実測した図3に対応するスペクトル強度分布である。このとき、 T_v は後述する方法で、同一の P と T_r の条件下での解析と実測の各々の(2, 4)のスペクトル強度のピーク値 $I_p(2,4)$ と(0, 2)のそのピーク値 $I_p(0,2)$ の比が 0.237 で等しくなることから決定される。これらの両図から、 T_r と T_v そして P が各々同一の値であれば、解析と実測の(0, 2)系列のスペクトル強度分布にはよい一致が認められることがわかる。なお、図3と図4を厳密に比較すると、 $I_p(1,3)/I_p(0,2)$ と $I_p(3,5)/I_p(0,2)$ の解析と実測の比は各々+12%と-17%の相違がある。

以上の結果から、簡便にしかも精度良く T_v を診断する方法は、 T_r , T_v そして P の三つのパラメータに対して $I_p(2,4)/I_p(0,2)$ 比の理論値と実測値の比較が考えられる。

図5は $T_r=600$ K 一定で、 P を変化した場合の $I_p(2,4)/I_p(0,2)-T_v$ 曲線を示したものである。また、

図 6 回転温度をパラメータにした

$I_p(2,4)/I_p(0,2)-T_v$ 特性
Fig. 6. $I_p(2,4)/I_p(0,2)$ ratio as a function of vibrational temperature, with rotational temperature as parameter.

図 6 は $P=30$ Torr 一定で T_r を 300~900 K の間で 100 K ごとに变化した場合の $I_p(2,4)/I_p(0,2)-T_v$ 曲線を示したものである。これらの図から、 T_v の決定に用いられる $I_p(2,4)/I_p(0,2)$ 比は、 P と T_r に顕著に依存することがわかる。従って、 T_v の診断には、本研究でも用いた N₂ の 2nd positive system バンド (0, 2) の回転スペクトル強度分布による精密な T_r の計測⁽³⁾ が不可欠である。そこで、具体的に T_v を計測する場合、図 5 や図 6 で与えられるような校正曲線の解析式 ($\Delta T_r=50$ K ごと) をマイクロコンピュータに記憶しておき、次に実測した T_r と $I_p(2,4)/I_p(0,2)$ 比の入力データをこの解析式と比較する演算処理して、直ちに T_v を導出するシステムを構成した。

ところで、今回開発した T_v 診断では、同一放電条件下、例えば 4,000 K の値に対して 100 K 以内の誤差で再現性良く T_v を決定できることを確認している。また、 T_r の測定誤差は T_v の誤差に影響を与えることに注意しなければならない。なお、 $P=5\sim60$ Torr, $T_r=400\sim900$ K, $T_v=500\sim7,000$ K の広範囲の放電条件での今回の診断結果から、その計測誤差は 6% 程度であることがわかった。

3. 負グロー中の回転温度と振動温度

負グローを含む陰極シース領域の研究⁽¹²⁾⁽¹³⁾は、放電維持機構と関連した電子エネルギー分布に関心か

図 7 気体圧力をパラメータとした負グローの回転温度-放電電流密度特性

Fig. 7. Rotational temperature as a function of discharge current density for negative glow, with pressure as parameter.

図 8 気体圧力をパラメータとした負グローの振動温度-放電電流密度特性

Fig. 8. Vibrational temperature as a function of discharge current density for negative glow, with pressure as parameter.

たれる。また、N₂ ガスの著者らの研究⁽²⁾⁽⁴⁾によれば、 T_r , T_v の空間的变化も顕著であることを指摘している。このように負グロー (NG) を含む陰極シース領域

は、多くの複雑な粒子衝突を生じる放電プラズマである。

ここでは、 N_2 ガス直流グロー放電の NG での T_r と T_v を今回の分光学的診断で計測した結果を示す。計測対象放電プラズマは、 $P=5\sim60$ Torr、放電電流 $I=2\sim7$ mA そしてギャップの長さの 1 cm の直径 5 cm のステンレス鋼製平行平板ギャップの非定常拡散グロー放電相から定常収縮グロー放電相への相転移後⁽²⁾に関するものである。計測点は NG の N_2 2nd Positive system バンド (0, 2) のスペクトル強度の最大値の位置であり、放電半径 r は、このスペクトルの径方向強度が中心部の約 10 分の 1 に低下する距離とした。この放電半径の測定結果の一例を示すと、 $P=30$ Torr の r は、 $I=2\sim7$ mA の範囲で I に比例して 0.17~0.21 cm に増大した。

図 7 と図 8 は、 P をパラメータとした放電電流密度 $J_d (=I/\pi r^2)$ に対する T_r と T_v の変化を示す。なお、各 P の値での 6 個のデータは、 I が 2~7 mA の範囲で 1 mA ごとに計測されたものである。これらの図からは、 T_r は J_d と P の増大に対して室温より相当に高い値へ上昇し、また T_v にも同様な傾向が認められる。同一範囲の放電電流下の T_r と T_v は、 P が高いものほど電子拡散の抑制と気体加熱効果によって収縮した NG で大きくなることがわかる。従って、NG を含む陰極したシース領域の解明には、電子のエネルギー分布のみではなく、 T_r と T_v の情報⁽⁷⁾⁽⁸⁾が放電収縮機構とも関係して極めて重要となることが明らかとなった。

4. ま と め

数 Torr 以上の N_2 ガス直流グロー放電は、放電チャネルの著しく収縮した発光形態を与える。収縮機構の放電プラズマからの検討には、そのプラズマの診断技術の確立が不可欠である。特に、 N_2 ガスにおいては、振動励起分子の衝突反応過程が電子の輸送パラメータを大きく左右する。今回の研究は、この振動励起分子のエネルギー状態を振動温度を測定することによって把握することを目的に計画された。

本研究では、まず N_2 の 2nd positive system バンド (0, 2) 系列の放射スペクトル強度分布に与える気体圧力、回転温度 (= 気体温度) そして振動温度の効果を数値解析で明らかにした。次に、その解析結果と実測したスペクトル強度分布との比較検討から、気体圧力と気体温度を考慮した精密な振動温度の計測法を提案した。そして、放電電流が 2~7 mA で、数 Torr 以上の収縮した N_2 ガス直流グロー放電の負グロー中

の回転温度と振動温度の診断に今回の方法を適用した。その結果、負グロー中の回転温度と振動温度は、気体圧力と放電電流密度の上昇によって高くなることが判明した。なお、振動温度のこの診断法での測定誤差は、同一放電条件下で約 6% である。

最後に、本研究の解析に助言をいただいた本学計算機センターの関係各位ならびに実験に協力された本学大学院生 仲 程 拓君および卒業生のみなさんに感謝します。

(平成 2 年 2 月 5 日受付, 同 2 年 5 月 25 日再受付)

文 献

- (1) J. Loureiro & M. Ferria: *J. Phys. D; Appl. Phys.*, **22**, 67 (1989)
- (2) 西嶋, 美山, 常安: 電学論, A, **104**, 153 (昭 59-3)
- (3) 西嶋・加峯・常安: 福岡大学工学集報, No. 41, 33 (昭 63)
- (4) 西嶋, 加峯, 水田: 電学論, A, **109**, 176 (平元-4)
- (5) 西嶋, 美山, 常安: 福岡大学工学集報, No. 29, 19 (昭 57)
- (6) R. Bleekrode: *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-5**, 57 (1969)
- (7) W. Benesch, J. T. Vanderslice, et al.: *Astrophys. J.*, **143**, 236 (1966)
- (8) I. Gallimberti, J. K. Hepworth & R. C. Klewe: *J. Phys. D; Appl. Phys.*, **7**, 880 (1974)
- (9) 藤岡 編: 分光学, p. 289 (昭 42) 講談社
- (10) D. M. Phillips: *J. Phys. D; Appl. Phys.*, **8**, 507 (1975)
- (11) J. Loureiro & C. M. Ferreira: *J. Phys.; Appl. Phys.*, **19**, 17 (1986)
- (12) R. J. Carman: *J. Phys. D; Appl. Phys.*, **22**, 55 (1989)
- (13) B. Shi, G. J. Fetzter, et al.: *IEEE J. Quant. Electronics*, **25**, 948 (1989)

西 嶋 喜代人 (正員)

昭和 25 年 3 月 3 日生。47 年 3 月 関東学院大学電気工学科卒業。49 年 3 月慶応義塾大学大学院修士課程修了。53 年 3 月九州大学大学院工学研究科博士課程単修退, 同年 4 月同大学工学部助手。55 年 4 月福岡大学工学部電気工学科講師, 57 年 4 月同大学助教授, 現在に至る。59 年 4 月~60 年 3 月英国・ストラスカイ大学客員研究員。工学博士。主として、長ギャップ放電および低気圧放電の研究に従事。照明学会, IEEE 会員。

水 田 佳 男 (正員)

昭和 38 年 5 月 9 日生。平成 2 年 3 月福岡大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。同年 4 月 (株) マツダ入社, 現在に至る。主として、 N_2 ガス直流グロー放電の分光学的プラズマ診断法の開発に従事。