

原子分子データ応用フォーラムセミナー  
～原子分子データのニーズとシーズのマッチングを目指して～  
(2008年12月17-18日, 核融合科学研究所)

# 放電プラズマシミュレーションからの 原子分子データのニーズ

小田 昭紀

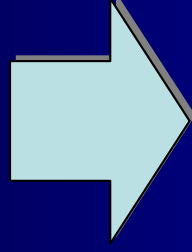
(名古屋工業大学 大学院機能工学専攻)



- ✓ 放電プラズマ応用技術の最適化のためには…
  - 『シミュレーションによる解析』が有効な手段
- ✓ 放電プラズマの特性を正しく把握するためには…
  - 『原子分子に関する基礎データ』が重要！
    - 原料ガスとの電子衝突断面積セット
    - 電子, イオン, 中性粒子種の反応速度定数
    - 各種イオンの移動度・拡散係数
    - 二次電子放出係数 (金属, 誘電体からの)
    - 各ラジカル種の Sticking Coefficient (壁との相互作用) 等

**【内容】** これら原子分子に関する基礎データを利用した  
放電プラズマシミュレーション結果の紹介

→ 放電シミュレーションで何がどの程度わかるのか？



**【対象】** 大気圧グロー放電  
(非平衡大気圧プラズマ)

- ✓ 低周波放電 (大気圧He, 100 kHz)
- ✓ 高周波放電 (大気圧He/O<sub>2</sub>, 13.56 MHz)
- ✓ 直流放電 (大気圧He, DC)

# 放電プラズマシミュレーション (1)

放電ガス種 : He (大気圧)

駆動周波数 : 低周波 (100 kHz)

Ref. F. Tochikubo *et al.*,

*Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.38 pp.5244-5250 (1999)



## 高気圧放電 ( $T_e \gg T_i \div T_g$ )

### 【従来】 誘電体バリア放電, コロナ放電

→ 空間的に不均一な放電 (フィラメント状)

(応用) オゾン生成, エキシマランプ,  
プラズマディスプレイ, 公害物質分解 など

→ 材料プロセス (大面積・均一処理) には不向き

### 【最近】 大気圧グロー放電 (APGDs)

→ 空間的に均一な放電

(応用) 材料プロセス, 材料創製, 精密加工,  
滅菌などへの応用が期待

上記応用の最適化を考える上で,

**本放電の特性 (特徴) の詳細な理解が重要!**

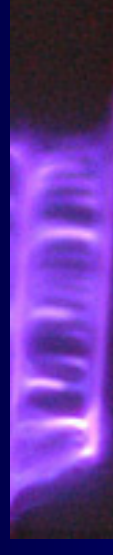


図 誘電体バリア放電の例



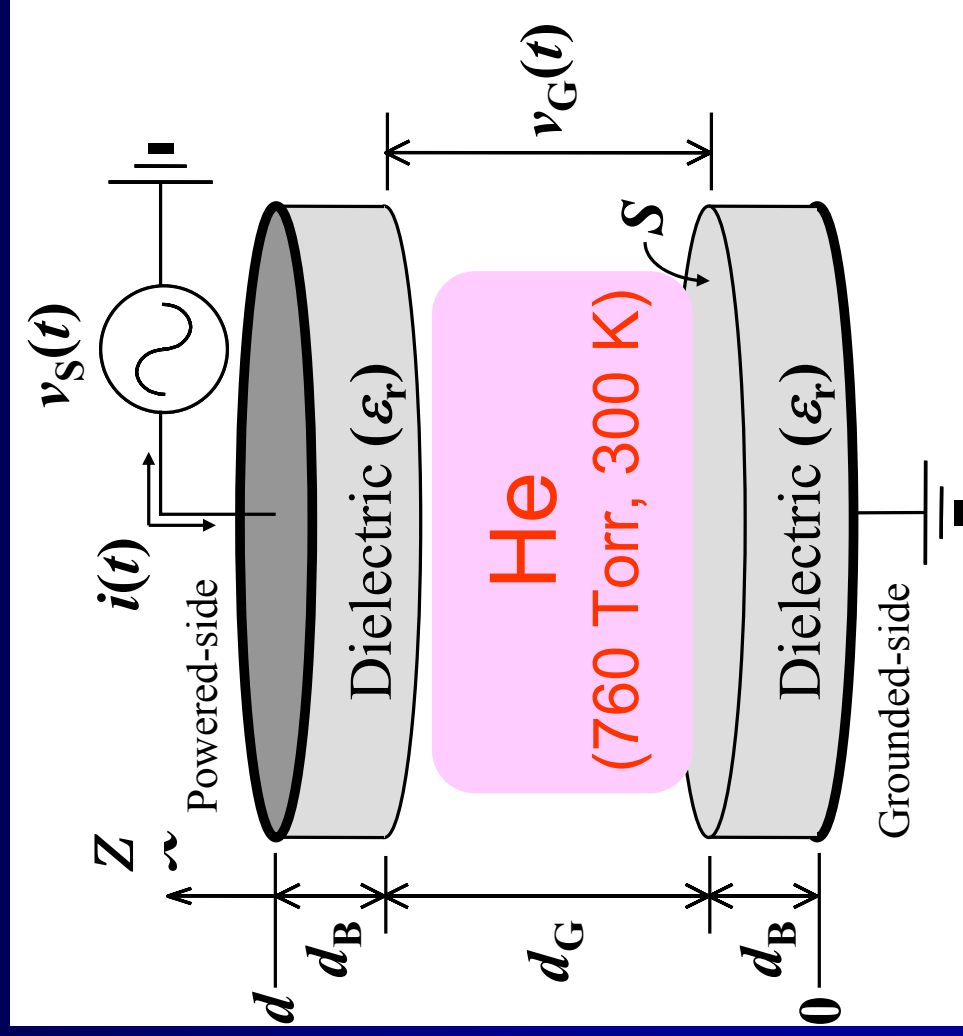
図 大気圧グロー放電の例

# 計算モデルおよび条件

## 計算モデル

### 空間1次元流体モデル (局所電界近似)

- 数密度連続の式 → 粒子種の数密度
- ポアソンの式 → 電界, 電位



- ◆ギャップ間距離 : 5 mm
- ◆誘電体の厚さ : 3 mm
- ◆誘電体の比誘電率 : 3.8 (シリカガラス)
- ◆二次電子放出係数 : 0.01
- ◆電極面積 : 50 cm<sup>2</sup> ( $r = 4$  cm)
- ◆全ガス圧力 : 1 atm (760 Torr)
- ◆ガス温度 : 300 K
- ◆放電空間内の粒子

荷電粒子種 :  $e^-$ ,  $He^+$ ,  $He_2^+$

中性粒子種 :  $He(2^3S)$ ,  $He(2^1S)$ ,  $He$

- ◆印加電圧 : 2.2 kV ~ 3.0 kV
- ◆駆動周波数 : 100 kHz

Ref. F. Tochikubo *et al.*,  
*Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.38 pp.5244-5250 (1999)

# 考慮した反応過程

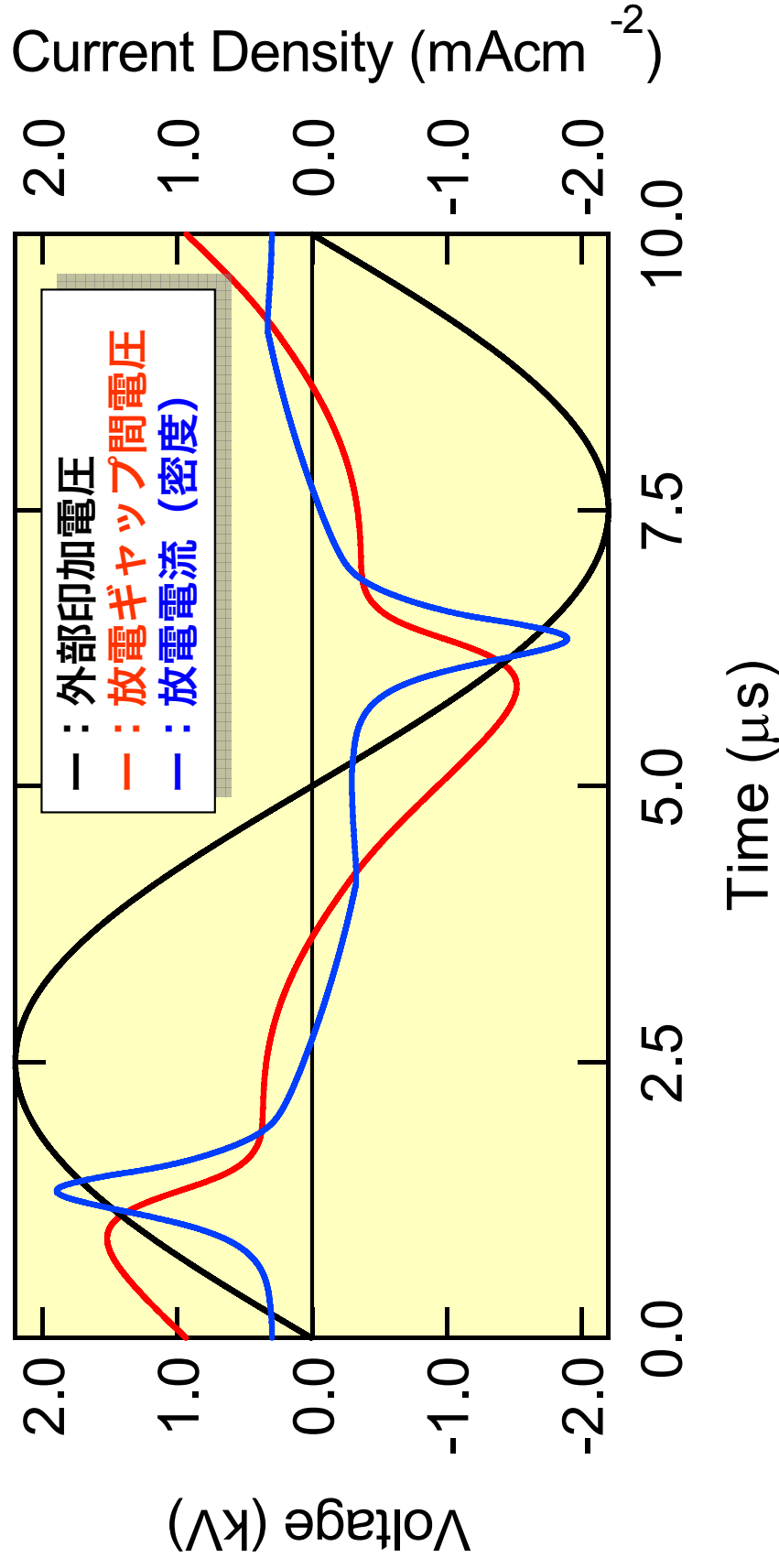
Process	Kinetics	Rate coefficient
Direct ionization	$e + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + 2e$	
Direct excitation	$e + \text{He} \rightarrow \text{He}(2^1\text{S}) + e$	
	$e + \text{He} \rightarrow \text{He}(2^3\text{S}) + e$	
	$\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	$6.5 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
Molecular ion formation	$\text{He}^+ + 2e \rightarrow \text{He}^* + e$	$7.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
	$\text{He}_2^+ + 2e \rightarrow 2\text{He} + e$	$2.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
Recombination	$\text{He}(2^1\text{S}) + \text{He} \rightarrow 2\text{He} + h\nu$	$6.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
	$\text{He}(2^3\text{S}) + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2 + \text{He}$	$2.5 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
	$\text{He}(2^3\text{S}) + e \rightarrow \text{He} + e$	$2.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Deactivation of metastables	$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{He}(2^3\text{S}) \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + e$	$2.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Stepwise ionization	$\text{He}(2^1\text{S})$	$1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$\text{He}(2^3\text{S})$	$1.15 \times 10^{19} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Diffusion of metastables	$ND_{1\text{S}}$	
	$ND_{3\text{S}}$	

※電子衝突 (直接・累積電離, 励起),  
電子-イオン再結合, 電荷交換衝突など  
から構成されている

Ref. F. Tochikubo *et al.*,  
*Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.38 pp.5244-5250 (1999)

# シミュレーション結果 (1)

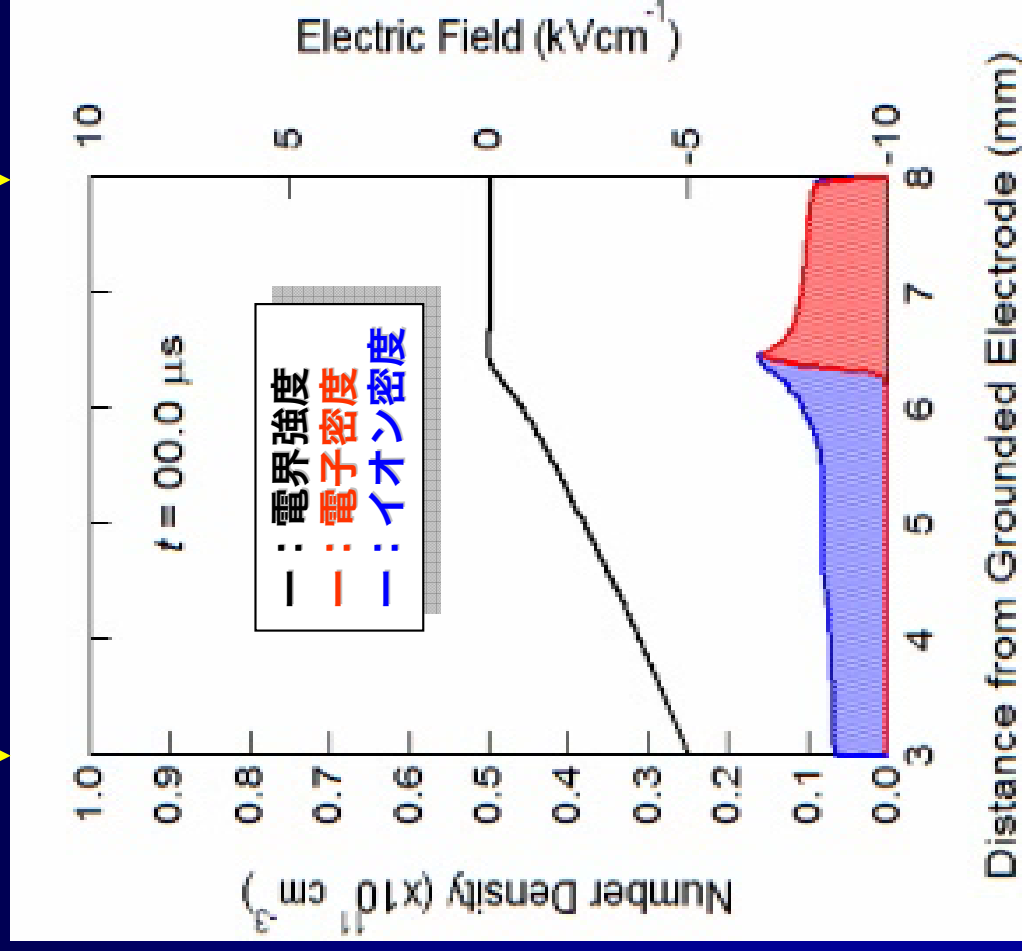
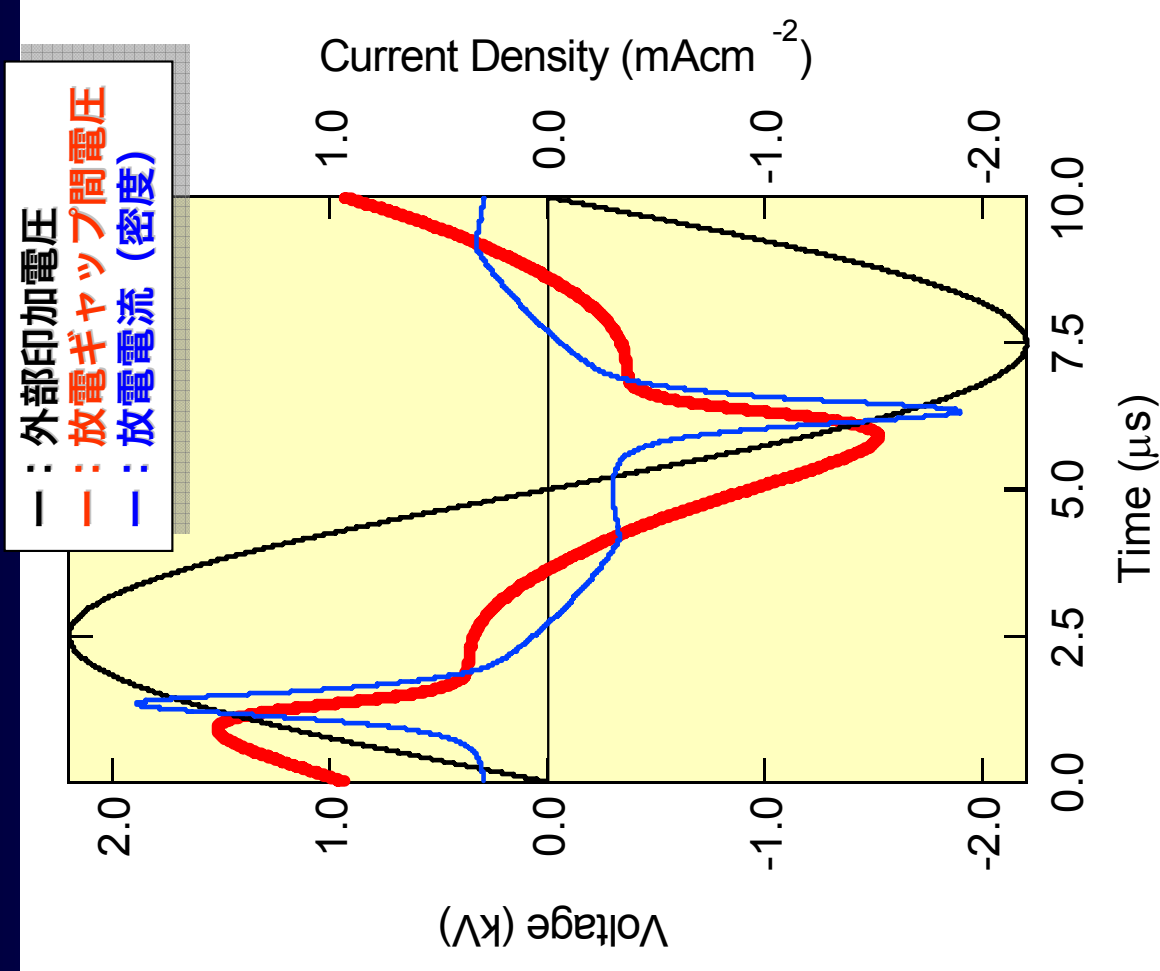
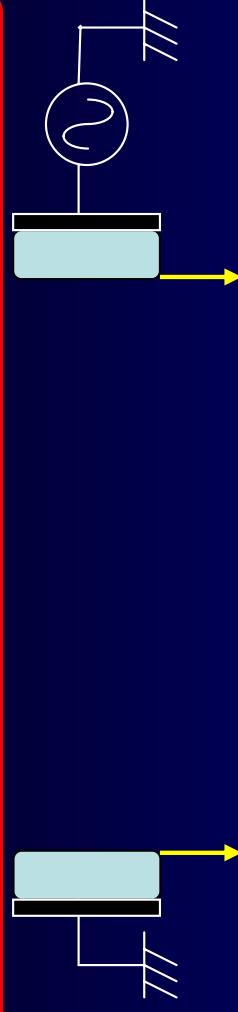
電圧・電流波形 ( $V_0 = 2.2 \text{ kV}$ ,  $f = 100 \text{ kHz}$ )



- ✓ 電流・・・半サイクルに一回電流パルスが出現 → パルス状放電
- ✓ 両誘電体が気相ギャップ間で発生する放電を制御

# シミュレーション結果 (2)

電子, 正イオン密度, 電界強度分布の時間変化 ( $V_0 = 2.2$  kV,  $f = 100$  kHz)



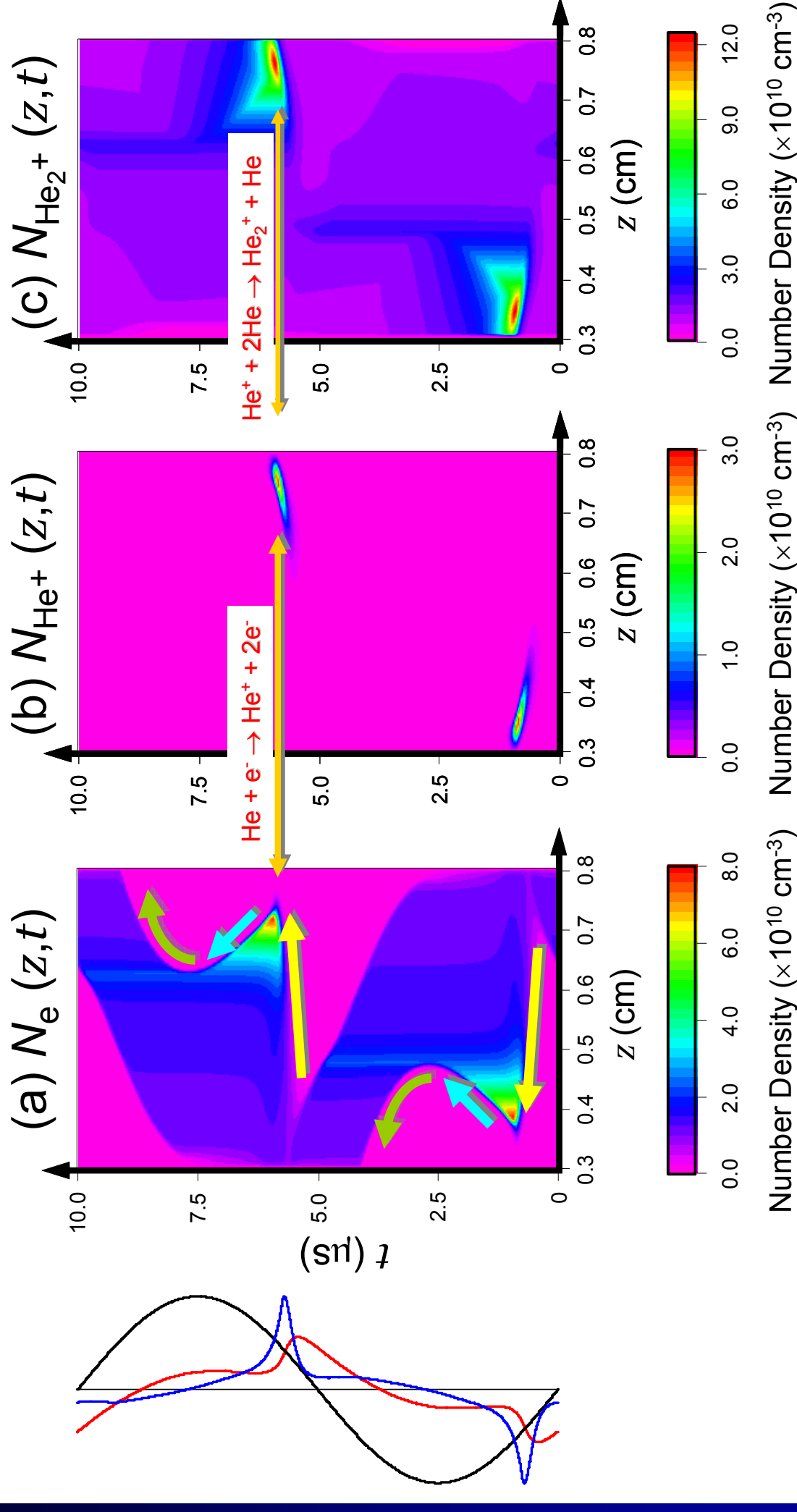
# シミュレーション結果 (3)

放電プラズマ

シミュレーション (1)

11/23

放電ギャップ間での時空間分布 ( $V_0 = 2.2$  kV,  $f = 100$  kHz)



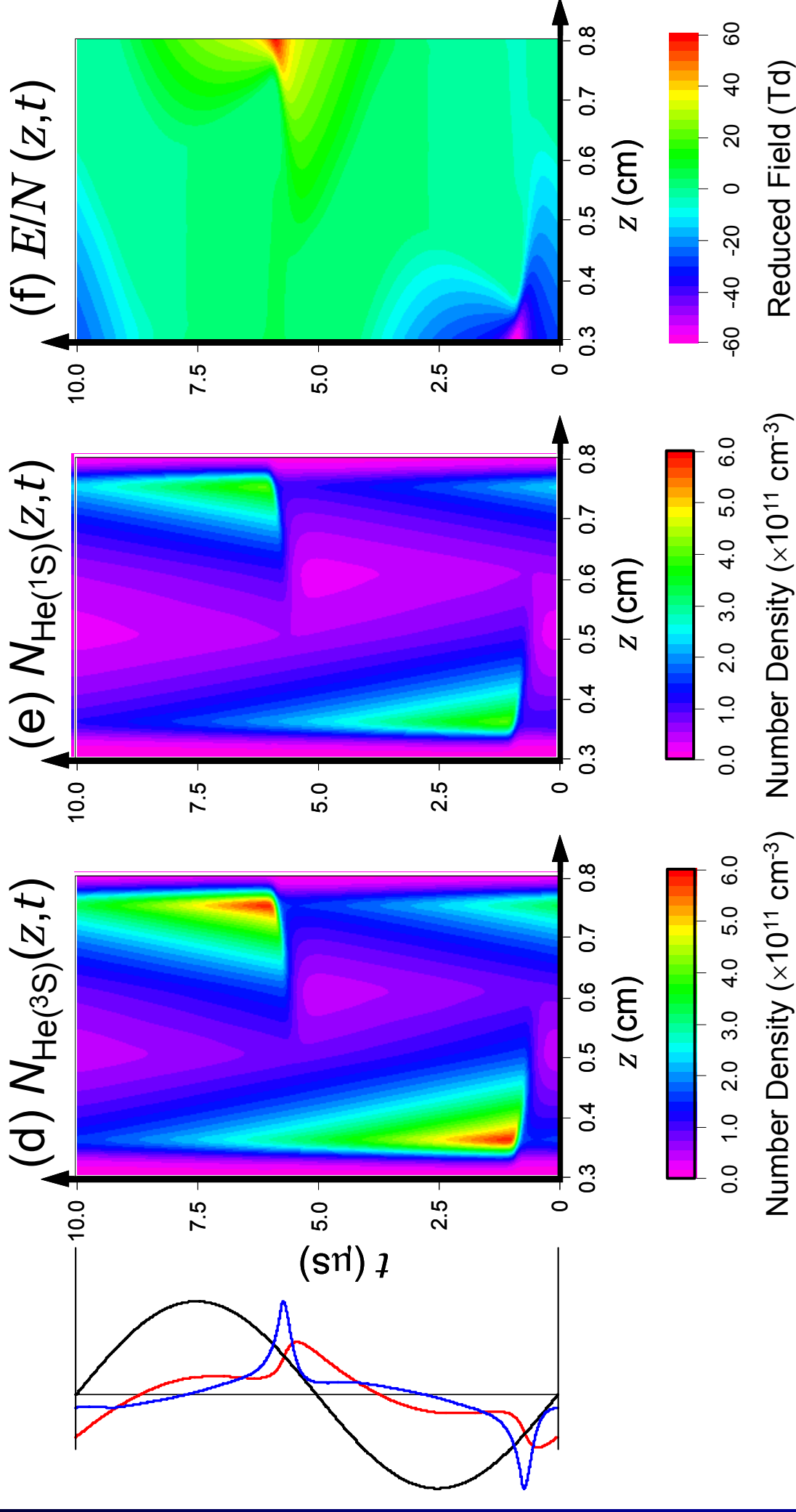
✓半サイクルに一度, 電子とイオン密度の急峻なピークの出現



Plasma Lab., Shikumi College,  
Nagoya Institute of Technology

# シミュレーション結果 (4)

放電ギャップ間での時空間分布 ( $V_0 = 2.2$  kV,  $f = 100$  kHz)



✓ 励起原子・・・半サイクル毎に急激な増加と減少を繰り返す

# 放電プラズマシミュレーション (2)

放電ガス種 : He or He/O<sub>2</sub> (大気圧)

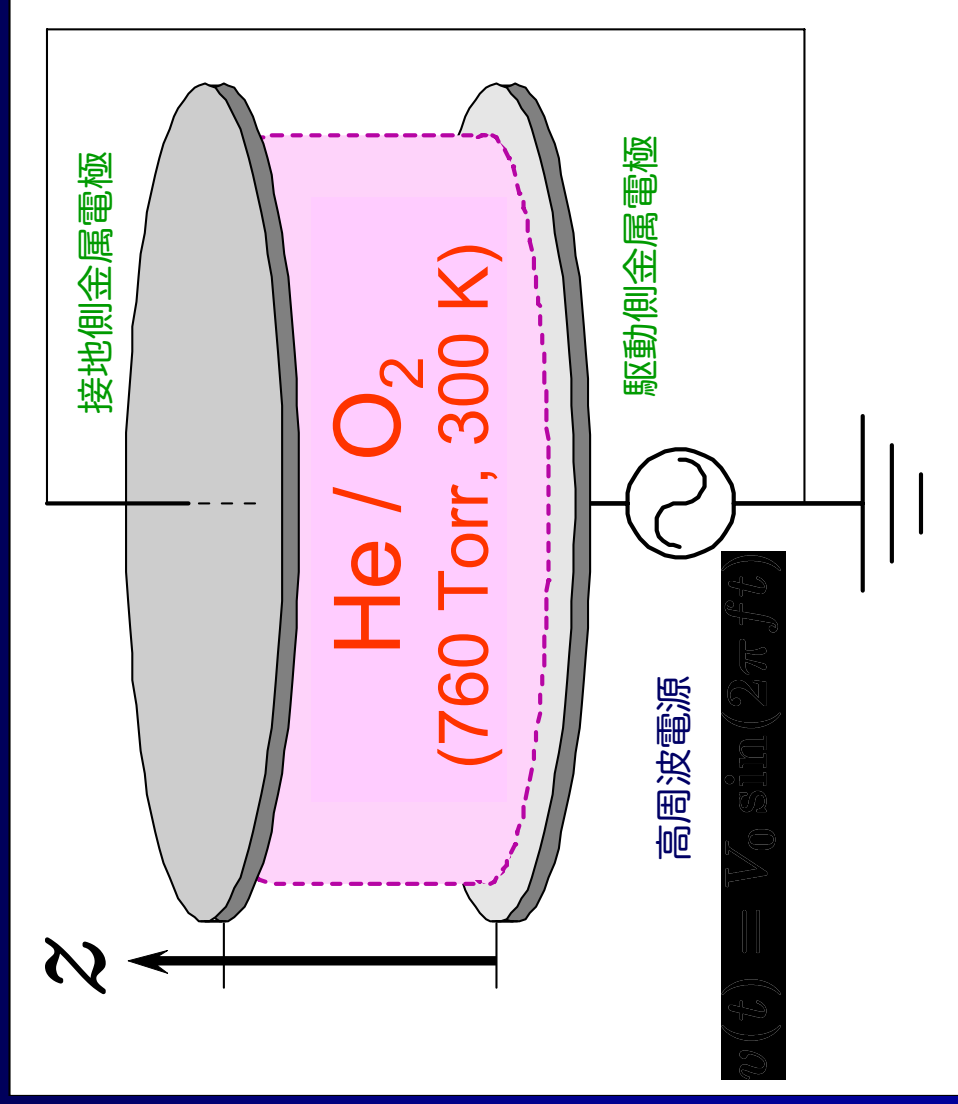
駆動周波数 : 高周波 (13.56 MHz)



## 計算モデル

### 空間1次元流体モデル (擬似熱平衡近似)

- 数密度連続の式 → 粒子種の数密度
- ポアソンの式 → 電界, 電位
- 電子エネルギー保存式 → 電子温度



◆ギャップ間距離

: 1.2 mm, 2.4 mm,

3.2 mm

◆二次電子放出係数

: 0.1

◆電極面積

: 1.0 cm<sup>2</sup>

◆全ガス圧力

: 1 atm (760 Torr)

◆ガス温度

: 300 K

◆O<sub>2</sub>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<sup>-</sup>, He<sup>+</sup>, He<sub>2</sub><sup>+</sup>  
O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>

中性粒子種 He(2<sup>3</sup>S), He(2<sup>1</sup>S), He, O<sub>2</sub>

◆印加電圧

: 470 V ~ 1640 V

◆駆動周波数

: 13.56 MHz

# 考慮した反応過程

No.	Reaction Process	Rate coefficient ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}/\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ )	Energy Loss (eV)
00	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He} + \text{e}^-$ (momentum)	$f(T_e)$	
01	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}(2^3\text{S}) + \text{e}^-$	$f(T_e)$	19.820
02	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}(2^1\text{S}) + \text{e}^-$	$f(T_e)$	20.620
03	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^* + \text{e}^-$	$f(T_e)$	20.960
04	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^{**} + \text{e}^-$	$f(T_e)$	21.220
05	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^{***} + \text{e}^-$	$f(T_e)$	22.720
06	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^+ + 2\text{e}^-$	$f(T_e)$	24.590
07	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{e}^-$ (momentum)	$f(T_e)$	
08	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{rot}) + \text{e}^-$	$f(T_e)$	0.020
09	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^*(v=1) + \text{e}^-$	$f(T_e)$	0.190
10	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^*(v=2) + \text{e}^-$	$f(T_e)$	0.380
11	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^*(v=3) + \text{e}^-$	$f(T_e)$	0.570
12	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^*(v=4) + \text{e}^-$	$f(T_e)$	0.750
13	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^*(a^1\Delta_g) + \text{e}^-$	$f(T_e)$	0.977
14	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^*(b^1\Sigma_g^+) + \text{e}^-$	$f(T_e)$	1.627
15	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{**} + \text{e}^-$	$f(T_e)$	4.500
16	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{e}^-$	$f(T_e)$	6.000
17	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O} + \text{O}^* + \text{e}^-$	$f(T_e)$	8.400
18	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^* + \text{O}^* + \text{e}^-$	$f(T_e)$	9.770
19	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^+ + 2\text{e}^-$	$f(T_e)$	12.060
20	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^+ + \text{O} + 2\text{e}^-$	$f(T_e)$	19.500
21	$\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$	$f(T_e)$	
22	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$	$f(T_e)$	
23	$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^+ + 2\text{e}^-$	$f(T_e)$	4.770
24	$\text{He}(2^1\text{S}) + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^+ + 2\text{e}^-$	$f(T_e)$	3.970
25	$\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	$6.5 \times 10^{-32}$	
26	$\text{He}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{He}^* + \text{e}^-$	$7.1 \times 10^{-20}$	
27	$\text{He}_2^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{He} + \text{e}^-$	$2.0 \times 10^{-20}$	
28	$\text{He}(2^1\text{S}) + \text{He} \rightarrow 2\text{He} + h\nu$	$6.0 \times 10^{-15}$	
29	$\text{He}(2^3\text{S}) + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^* + \text{He}$	$2.5 \times 10^{-34}$	
30	$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{e}^- \rightarrow \text{He} + \text{e}^-$	$2.9 \times 10^{-9}$	-19.820
31	$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{He}(2^3\text{S}) \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^- + \text{He}$	$2.9 \times 10^{-9}$	-15.050

No.	Reaction Process	Rate coefficient ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}/\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ )	Energy Loss (eV)
32	$\text{O}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{O} + 2\text{e}^-$	$2.0 \times 10^{-7} \exp(-5.5/T_e)$	
33	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{e}^-$	$5.0 \times 10^{-15}$	
34	$\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2^+$	$2.0 \times 10^{-11}$	
35	$\text{O}^- + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$1.1 \times 10^{-30}$	
36	$\text{O}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{O}$	$5.2 \times 10^{-9}/T_e$	
37	$\text{O}^- + \text{O}^+ \rightarrow 2\text{O}$	$2.0 \times 10^{-7}$	
38	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-7}$	
39	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow 3\text{O}$	$1.0 \times 10^{-7}$	
40	$\text{O}_2^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-7}$	
41	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-7}$	
42	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	
43	$\text{O}_3^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$	$2.0 \times 10^{-7}$	
44	$\text{O}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-7}$	
45	$\text{O}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}_3 + 2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-7}$	
46	$\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-26}$	
47	$\text{O}_2^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-26}$	
48	$\text{O}^- + \text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-25}$	
49	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + 2\text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-25}$	
50	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-25}$	
51	$\text{He}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^+ + \text{O} + \text{He}$	$1.067 \times 10^{-9}$	
52	$\text{He}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{He}$	$3.3 \times 10^{-11}$	
53	$\text{He}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^+ + \text{O} + 2\text{He}$	$5.0 \times 10^{-10}$	
54	$\text{He}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + 2\text{He}$	$5.0 \times 10^{-10}$	
55	$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^- + \text{He}$	$2.54 \times 10^{-10}$	-7.760 eV
56	$\text{He}(2^1\text{S}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^- + \text{He}$	$2.54 \times 10^{-10}$	-8.560 eV
57	$\text{He}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{He} + \text{O}$	$2.0 \times 10^{-7}$	
58	$\text{He}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{He} + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-7}$	
59	$\text{He}^+ + \text{O}_3^- \rightarrow \text{He} + \text{O}_3$	$2.0 \times 10^{-7}$	
60	$\text{He}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow 2\text{He} + \text{O}$	$2.0 \times 10^{-7}$	Estimated
61	$\text{He}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow 2\text{He} + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-7}$	Estimated
62	$\text{He}_2^+ + \text{O}_3^- \rightarrow 2\text{He} + \text{O}_3$	$2.0 \times 10^{-7}$	Estimated

※  $T_e$ : 電子温度 (eV),  
 ※  $\text{O}_2$  の励起種・解離種は  
 考慮せず

※ 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

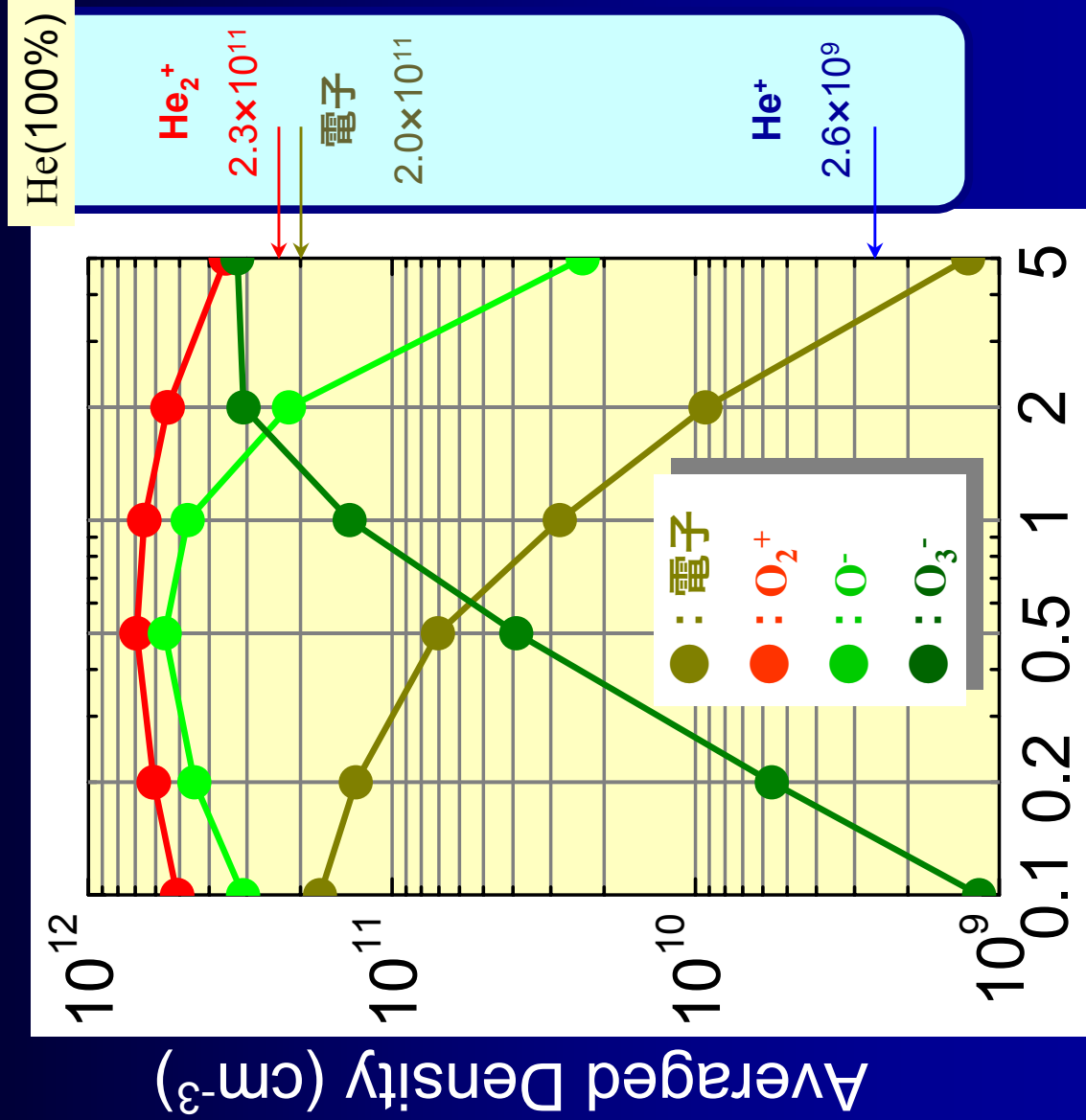
# 電氣的負性ガス (O<sub>2</sub>) 混入の影響

放電プラズマシミュレーション (2)

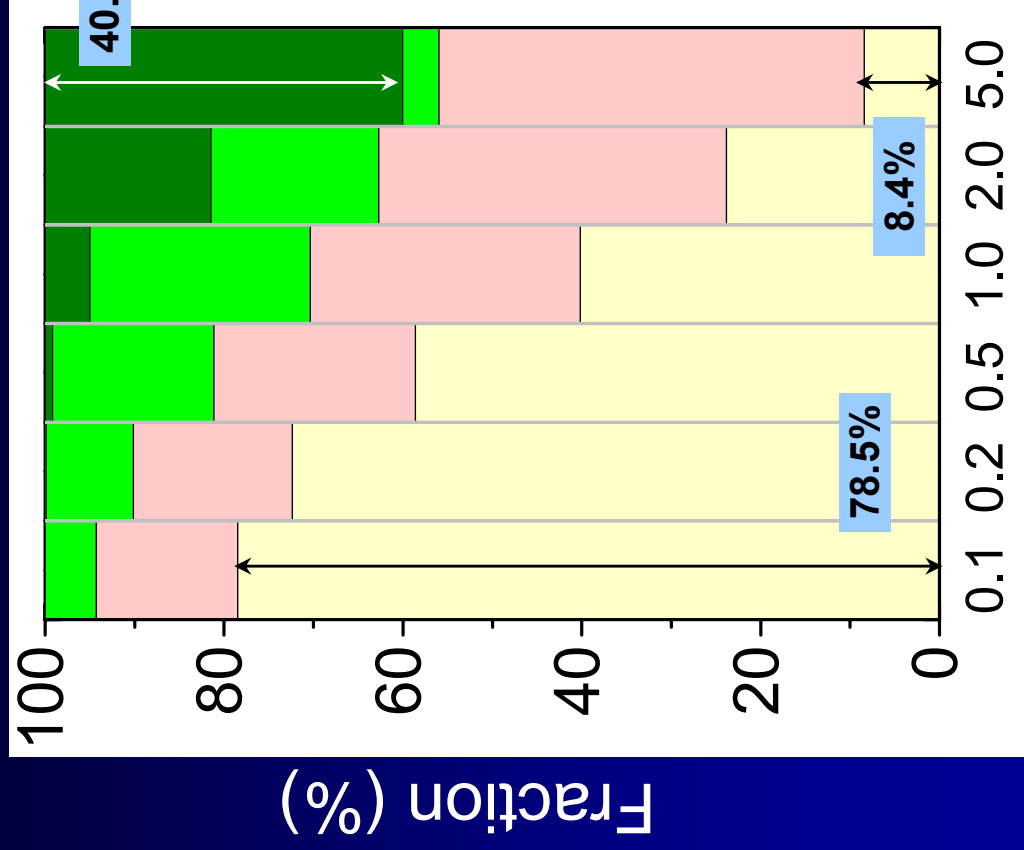
16/23

## 時間・空間平均された荷電粒子密度

## 荷電粒子種への投入電力密度



O<sub>2</sub> Content (%)



O<sub>2</sub> Content (%)

O<sub>2</sub> Content (%)



Plasma Lab., Shikumi College,  
Nagoya Institute of Technology

# 電氣的負性ガス ( $O_2$ ) 混入の影響

(10.4 Wcm<sup>-2</sup>—定)

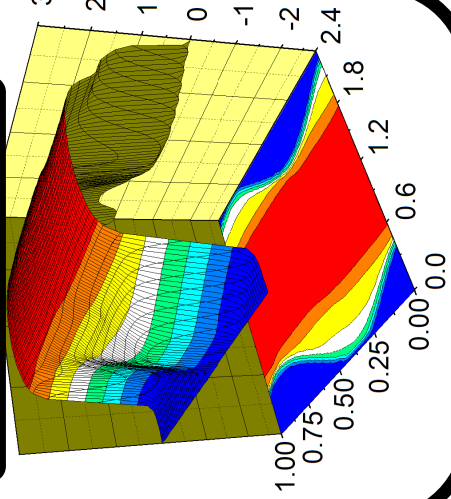
シミュレーション (2)

17/23

電子,  $O^-$  密度の時間・空間変化 ( $O_2$  混入率依存性)

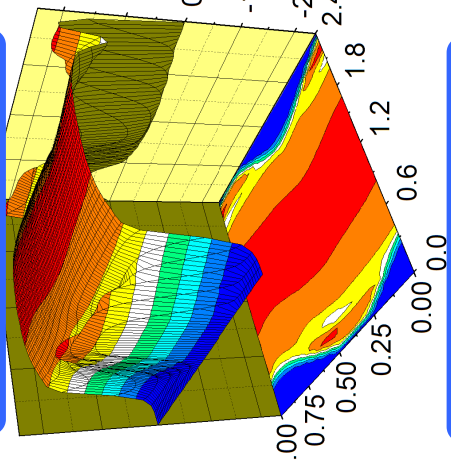
He(100.0%) /  $O_2$ (0%)

電子 :  $\times 10^{11}$



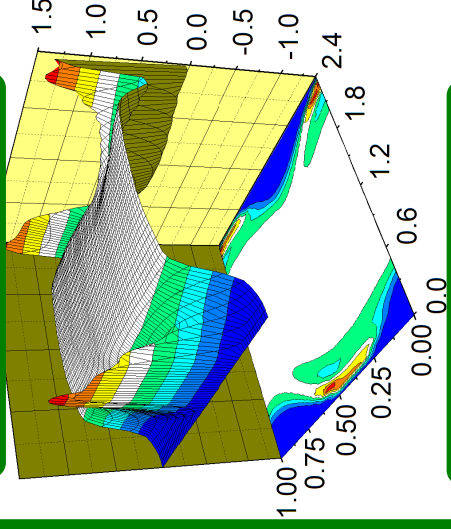
He(99.9%) /  $O_2$ (0.1%)

電子 :  $\times 10^{11}$



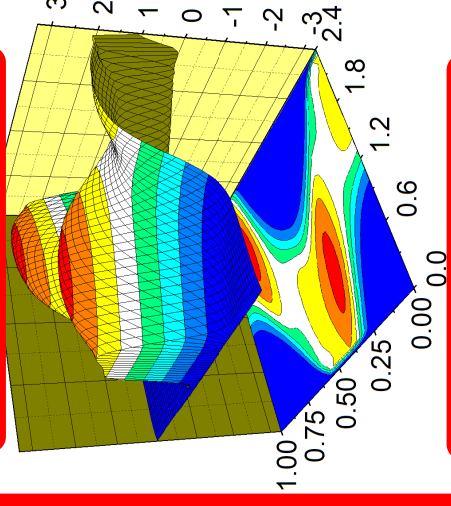
He(99.5%) /  $O_2$ (0.5%)

電子 :  $\times 10^{11}$

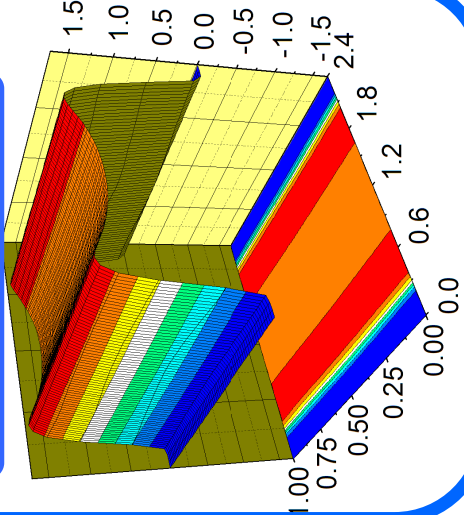


He(95.0%) /  $O_2$ (5.0%)

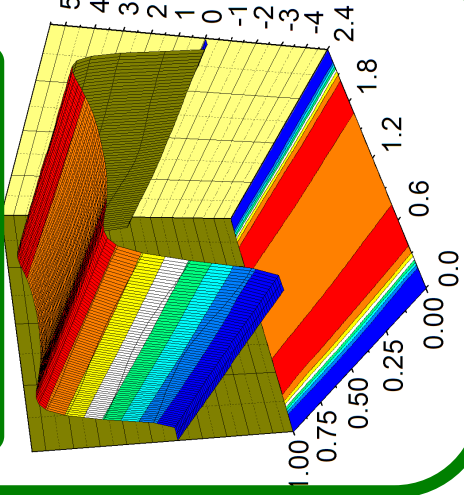
電子 :  $\times 10^9$



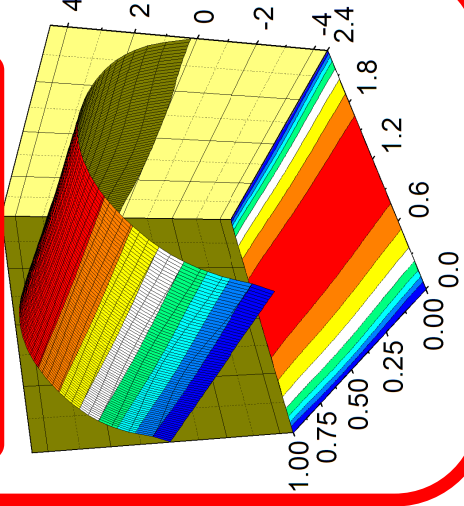
$O_3^-$  :  $\times 10^9$



$O_3^-$  :  $\times 10^{10}$



$O_3^-$  :  $\times 10^{11}$



Density (cm<sup>-3</sup>)  
Position (mm)  
RF Cycle



# 放電プラズマシミュレーション (3)

放電ガス種 : He (大気圧)

駆動周波数 : 直流



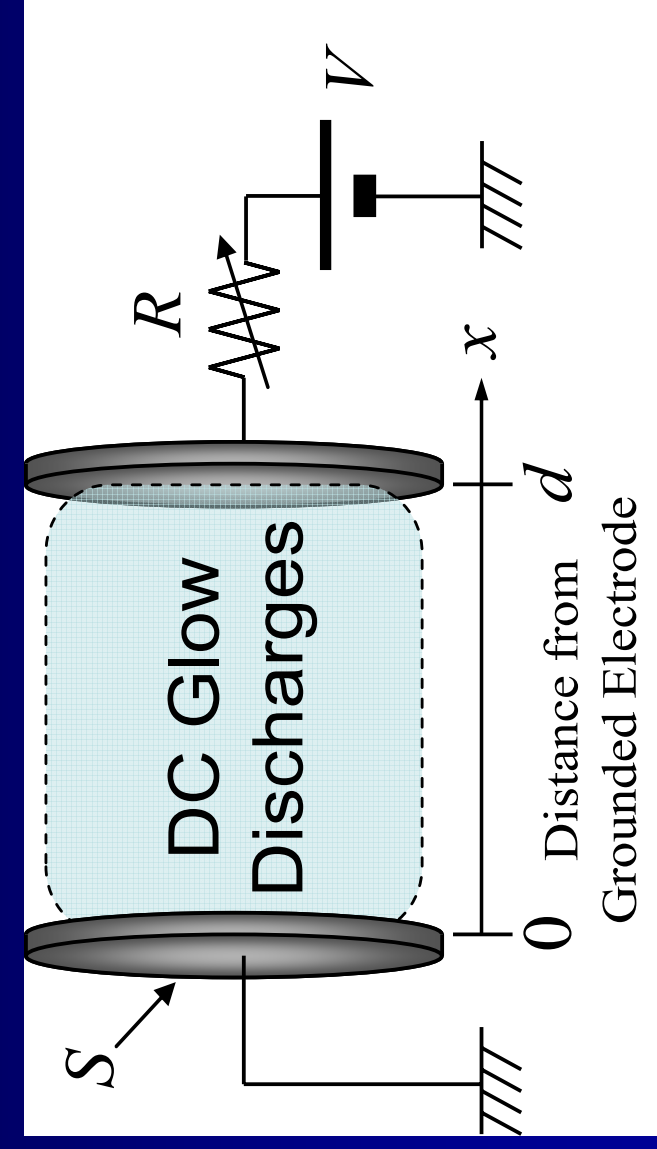
## 計算モデル

### 空間1次元流体モデル (擬似熱平衡近似)

- 数密度連続の式 → 粒子種の数密度
- ポアソンの式 → 電界, 電位
- 電子エネルギー保存式 → 電子温度
- 放電ガスエネルギー保存式 → ガス温度
- 回路方程式 → ギャップ間電圧

我々のグループで行った  
実験に合わせて設定

### 計算条件



放電ガス	ガス組成	He (100%)
放電間隙	ガス圧 ( $p$ )	1013 hPa (760 Torr)
	長さ ( $d$ )	0.3 cm
印加電圧	電極面積 ( $S$ )	0.0177 cm <sup>2</sup> (直径 1.5 mm)
	波形	直流 (DC)
外部回路	振幅 ( $V$ )	1.7 kV
	安定化抵抗 ( $R$ )	50 k $\Omega$ ~ 1 M $\Omega$

# 電流－電圧特性

○放電ギャップ長 0.3cm時における  
I-V特性の計算値ならびに実験値

○電流の増加に対して  
緩やかに減少, その後飽和  
( $dV/dI < 0 \rightarrow dV/dI = 0$ )

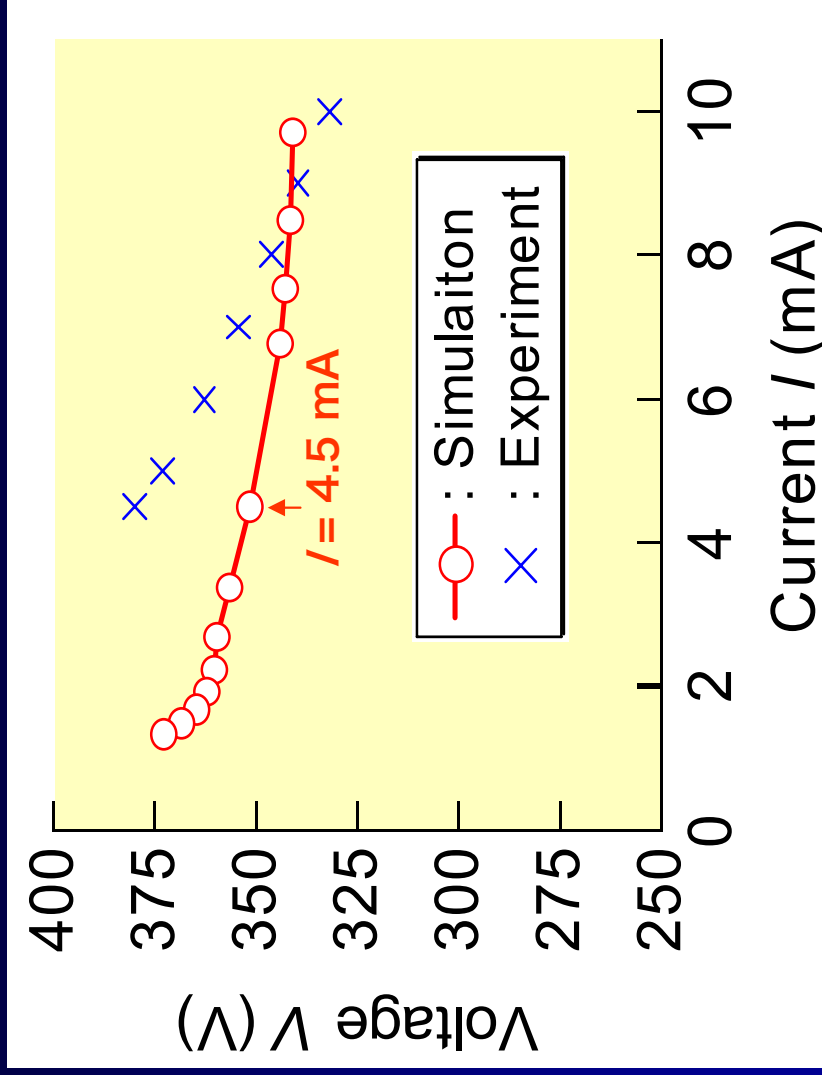
→ 本傾向・・・実験値とよく一致

○放電維持電圧・・・数十Vの誤差で一致

○前期グロ・・・  $\frac{dV}{dI} < 0$

○正規グロ・・・  $\frac{dV}{dI} \sim 0$

$I = 4.5$  mA時の結果を  
例にとり, 内部構造を説明



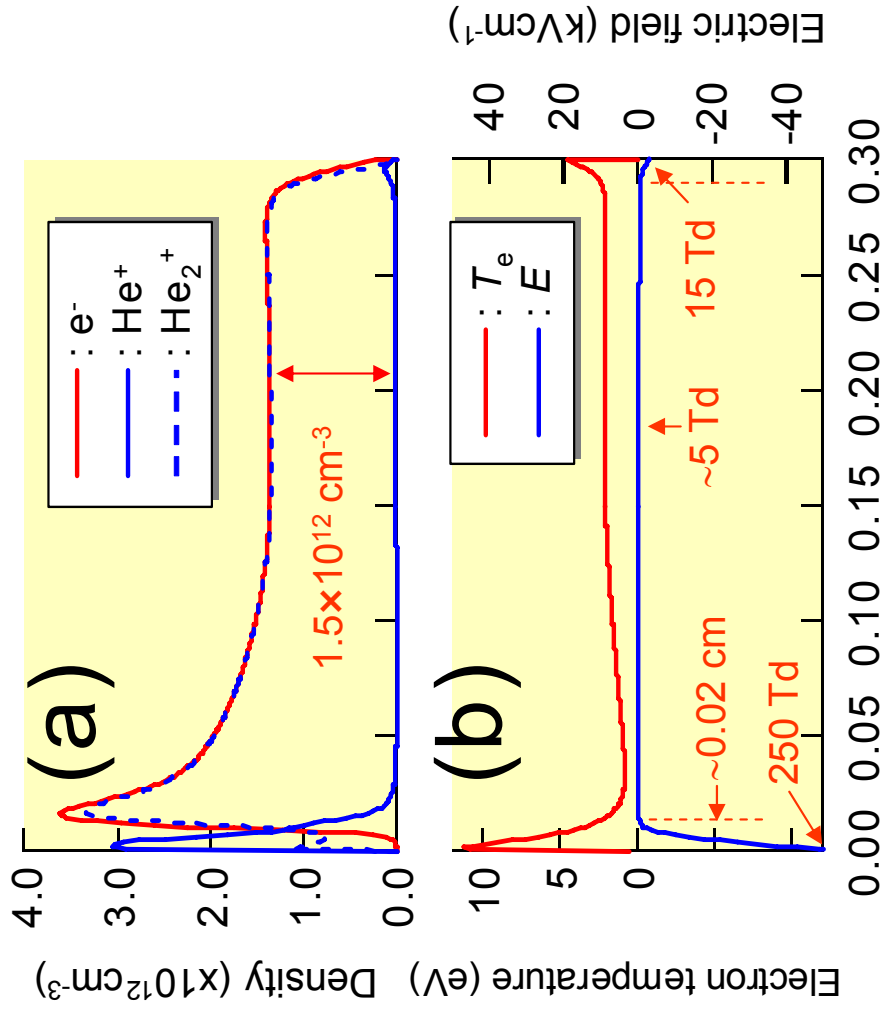
【両金属電極の温度】

$$T_g(0, t) = T_g(d, t) = 300 \text{ K}$$

# 空間分布 ( $I = 4.5 \text{ mA}$ )

21/23

放電プラズマ  
シミュレーション (3)



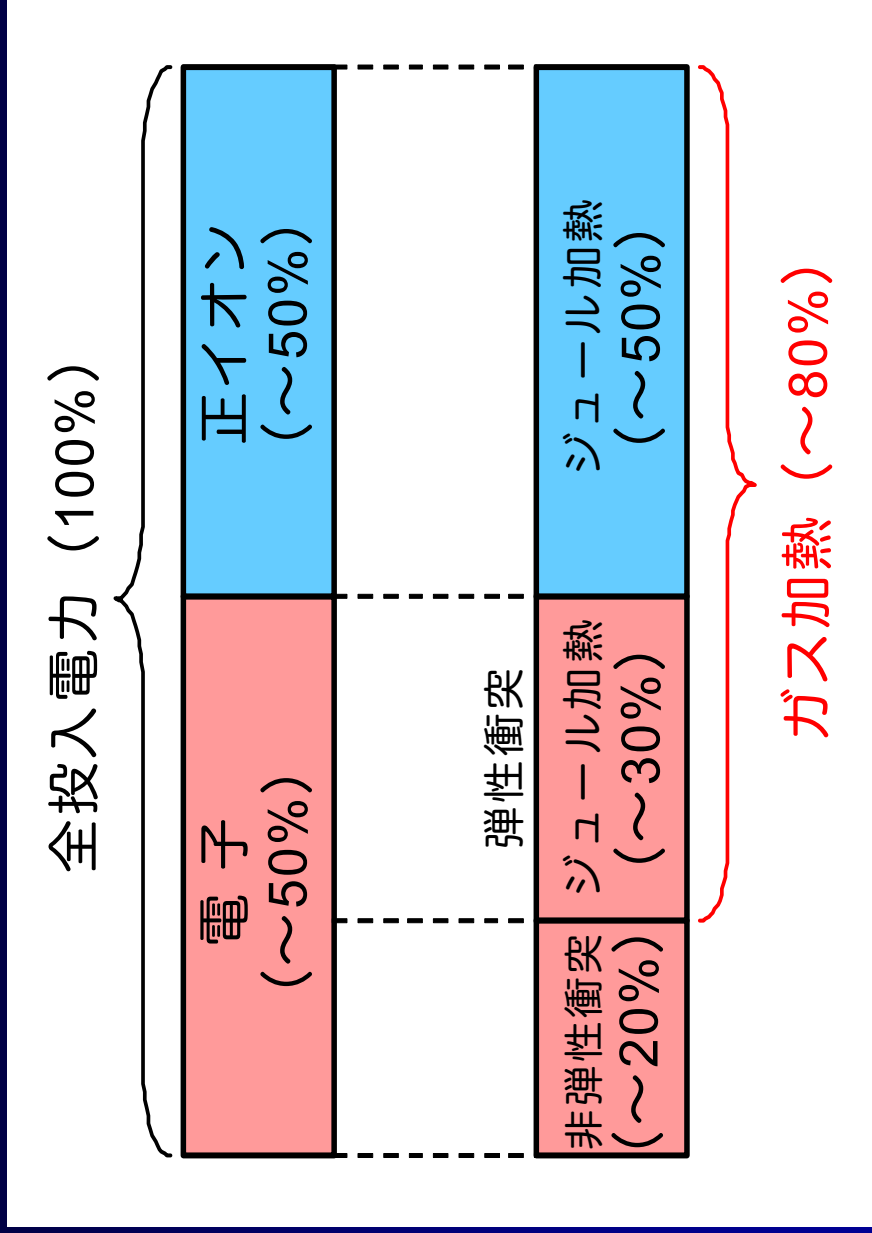
Distance from grounded electrode (cm)

Distance from grounded electrode (cm)

【両金属電極の温度】

$$T_g(0, t) = T_g(d, t) = 300 \text{ K}$$





- DC-APGDsへ投入された電力がどのように利用されているか？

→ 全投入電力のおよそ80%が熱として消費されている。

(本傾向は電流によらずほぼ一定)

**【内容】** 原子分子に関する基礎データを利用した  
**放電プラズマシミュレーション結果の紹介**

**【対象】** 非平衡大気圧プラズマ

- ✓ 低周波放電 (He, 100 kHz)
- ✓ 高周波放電 (He/O<sub>2</sub>, 13.56 MHz)
- ✓ 直 流放電 (He, DC)

**【結論】** 放電プラズマ応用技術の更なる発展には・・・

- ✓ 放電プラズマの基礎特性の理解
- ✓ それを支える原子分子基礎データの把握